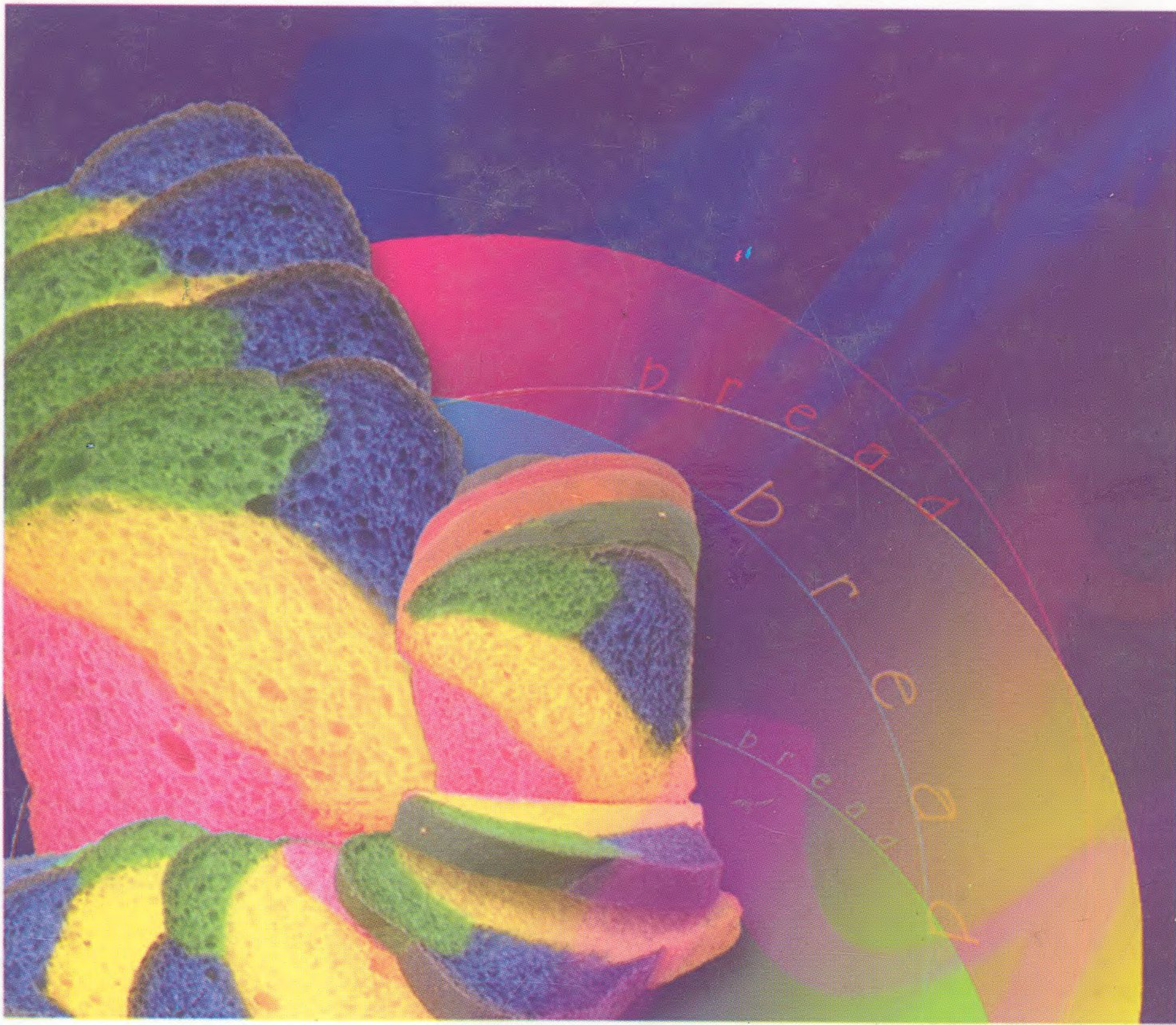


# كيمياء البوليمرات

الأساس في صناعة المطاط، البلاستيك، الألياف الصناعية  
الورنيشات، الصمغ، المواد العزلة والصناعات الورقية

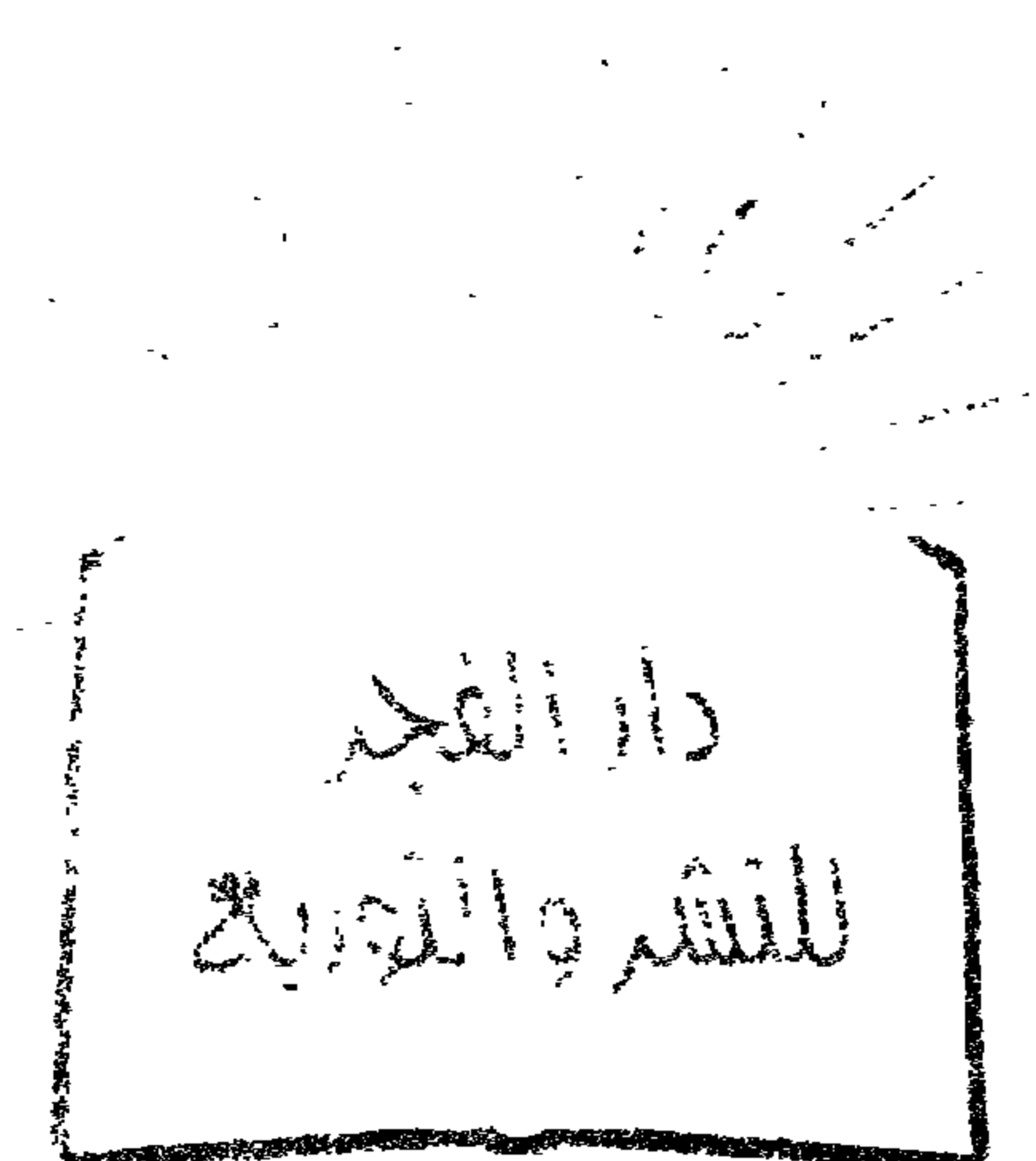
تأليف

أ.د محمد مجدى عبد الله واصل



دار الفجر للنشر والتوزيع





دار الفجر

دار الفجر  
للنشر والتوزيع





كيميااء البوليمرات







# كيمياء البوليمرات

الأساس في صناعة المطاط، البلاستيك، الألياف الصناعية،

الورنيشات، الصمغ، المواد العزلة والصناعات الورقية

أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل  
أستاذ الكيمياء الفيزيائية  
بكلية العلوم - جامعة الأزهر

دار الفجر للنشر والتوزيع

2005



# كيمياء البوليمرات

الأساس في صناعة المطاط ، البلاستيك ، الألياف الصناعية،  
الورنيشات ، الصمغ ، المواد العزلة والصناعات الورقية

أ.د. محمد مجدى واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية  
كلية العلوم – جامعة الأزهر

رقم الإيداع

14224

الترقيم الدولي I.S.B.N.

977-358-070-9

حقوق النشر

الطبعة الأولى 2005 م

جميع الحقوق محفوظة للناسر

دار الفجر للنشر والتوزيع

4 شارع هاشم الأشقر - النهضة الجديدة - القاهرة

ت : 6246252 (00202) ف : 6246265 (00202)

لا يجوز نشر أي جزء من الكتاب أو اختران مادته بطريقة الاسترجاع أو نقله على أي نحو أو بأي  
طريقة سواء كانت إلكترونية أو ميكانيكية أو بخلاف ذلك إلا بموافقة الناسر على هذا كتابة و مقدما .



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

" رَبِّنا لَا تُؤْخِذْنا إِنْ نَسِينَا أَوْ أَخطَأْنا "

صلى الله العظيم







## الإهداء

إلى روح أبي وأمي.....

إلى زوجتي وأولادي.....

إلى أحفادي .. نور .. ومحمد .....

إلى جميع طلاب العلم بمصر والعالم العربي

المؤلف

أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل







قال لقمان لإبنه :

يا بني ليكن أول شئ تكتسبه بعد الإيمان :  
خليلاً صالحاً ، فإنما مثل الخليل كمثل النخلة ،  
إن قعدت فى ظلها أظلتك ،  
وإن إحتطبت من حطبها نفعتك ،  
وإن أكلت من تمرها وجدته طيباً.







## المقدمة

لقد تطورت كيمياء البوليمرات في السنوات الأخيرة تطورا هائلا حتى أصبحت فرعاً مستقلاً في علم الكيمياء . وذلك لأن هناك صناعات كثيرة تعتمد اعتمادا كبيرا على دراسة كيمياء البوليمرات مثل صناعة المطاط والبلاستيك والألياف الكيميائية والصفائح والورنيش والصمغ والمواد العازلة وصناعة الورق وغيرها. كما أن معرفة أسس ومبادئ كيمياء البوليمرات أصبحت مهمة جدا وضرورية لكل كيميائي أو مهندس.

وعلى ذلك كانت الحاجة ملحة الى عرض الموضوعات الهامة والعامة في كيمياء البوليمرات . مما شجعتني على وضع هذا الكتاب حتى يصبح مرجعاً في دراسة فروع هذا العلم المتنوعة مثل كيمياء السليلوز والبروتين والتكنولوجيا الكيميائية للمواد البلاستيكية والكاوتشوك والمطاط والألياف الكيميائية وغيرها .

ويتناول الكتاب مقدمة عامة للتعريف بعلم البوليمرات وتسميتها ، والعوامل التي تحدد صفاتها ثم أنواع البوليمرات وخواصها ، وتشخيصها ، وتحليلها ، وبعد ذلك شرح ظروف عملية البلمرة وتصنيفها . ثم يوضح الكتاب بعد ذلك الكثير من أنواع البلمرة مثل : البلمرة التكثيفية والصناعية



والأيونية والبلمرة بالاضافة و البلمرة الحلقية وأخيرا الكوبوليمرات وأنواعها والحركية الكيميائية لكل منها وطرق تحضيرها والعوامل المؤثرة عليها .

هذا ولقد زود الكتاب بمجموعة من المصطلحات العلمية ذات الصلة بموضوع الكتاب ، ثم مجموعة من المراجع فى هذا الحقل .

وختاماً فاننى آمل بقبول اعتذارى عن النواقص التى لا يخلو أى كتاب منها ، وأتمنى أن أكون قد قدمت للدراسين فى مجال البوليمرات إضافة جديدة ، تؤدى الى زيادة معلوماتهم فى هذا المجال والله ولى التوفيق ،

**أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل**



# الباب الأول

## مقدمة عامة عن البوليمرات





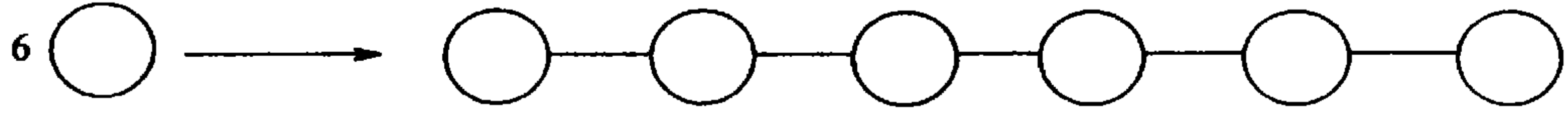
## الباب الأول

### مقدمة عامة عن البوليمرات

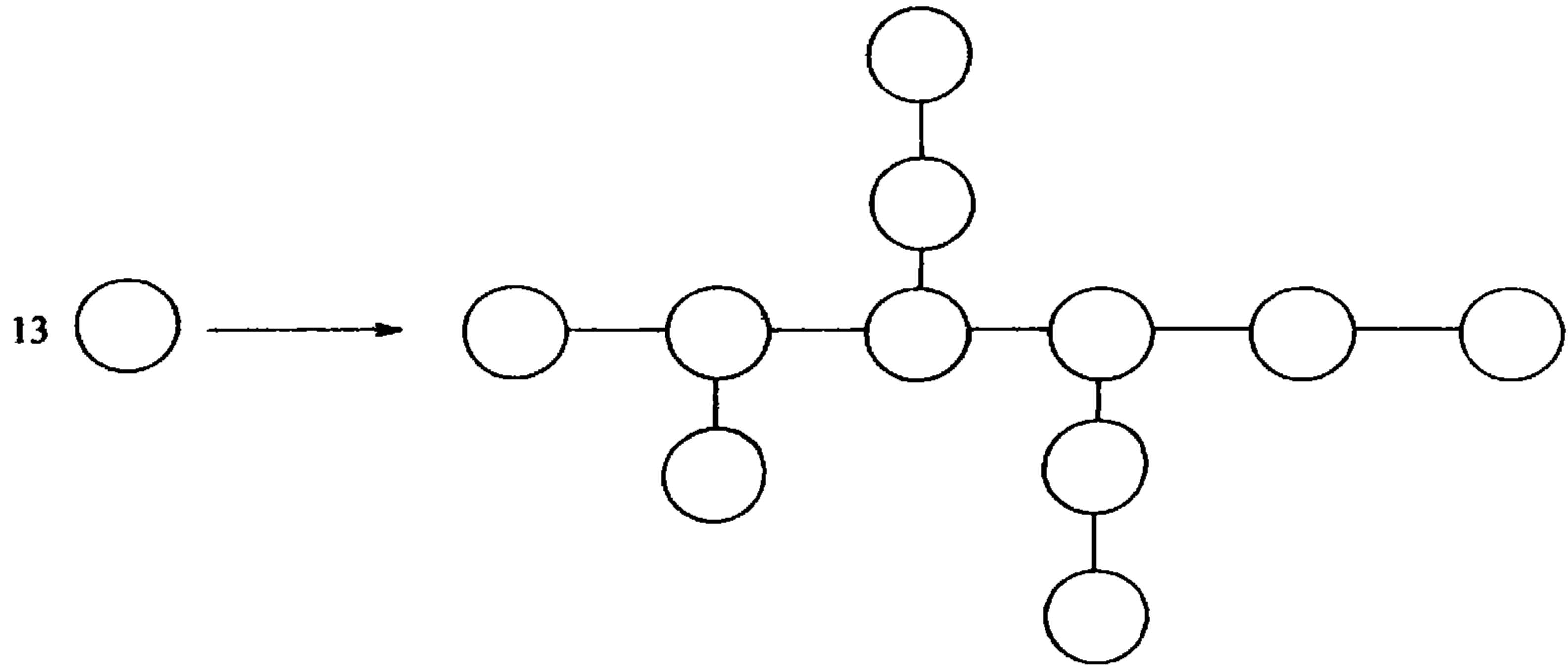
إن كلمة البوليمر لاتينية الأصل وهى مركبة من مقطعين هما (poly) وتعنى متعدد ومير (mer) وتعنى الوحدة ، لذلك ال polymer (بوليمر) تعنى متعدد الأجزاء ولغرض السهولة ستستعمل كلمة بوليمر بدلا من متعدد الأجزاء .

إن علم البوليمرات يبحث عن المواد التى تكون جزئياتها كبيرة وبوليمرية والتى تتكون عادة نتيجة لارتباط جزئيات صغيرة ببعضها كيميائياً وتسمى هذه الجزئيات الصغيرة بالمونومير (Monomer) . فالوحدة البنائية الصغيرة للبوليمر والمسماة بالمونومير يمكن أن تمثل بحلقة واحدة فى سلسلة معدنية طويلة . فالجزئية أو السلسلة البوليمرية polymer chain تنتج عن ارتباط كيميائى بين عدد كبير من الجزئيات الصغيرة والتى سمينها بالمونومرات مكونة للسلاسل البوليمرية الطويلة. ويجوز أن تكون الجزئية الناتجة متفرعة وتسمى عندئذ البوليمر المتفرع Branched polymer ويشار عادة الى عدد الوحدات المتكررة Repeating units أو عدد الوحدات البنائية Structural units والتى هى فى الواقع عدد المونومرات المتحدة فى سلسلة واحدة ، يشار إليها بالمصطلح درجة البلمرة Degree of polymerization ويرمز لها  $D_p$  أو  $X_n$  وإذا كانت جزئيات البوليمر الواحد

غير متساوية جميعا في درجة البلمرة ولذلك يعبر عن درجة البلمرة بمعدل درجة البلمرة ويرمز لها بـ  $\bar{D}_p$  أو  $\bar{X}_n$ .



البوليمر الخيطي Linear polymer



البوليمر المتفرع : Branched polymer

وتكون في بعض الأحيان درجة البلمرة منخفضة ، وبذلك يكون الوزن الجزيئي للبوليمر قليلا ، وتتراوح درجة البلمرة هذه بين 10 الى 20 ، وعندئذ يطلق اسم أوليجومير Oligomer على هذا النوع من البوليمر. أما البوليمرات الصناعية الشائعة فإن درجات بلمرتها عالية وتتراوح بين  $\bar{D}_p = 100$  للصمغ والمعاجين اللاصقة ، و  $D_p = 1000$  أو أكثر للمطاط الصناعي والمواد البلاستيكية الصلبة . وعليه فإن درجة البلمرة مقياس للوزن

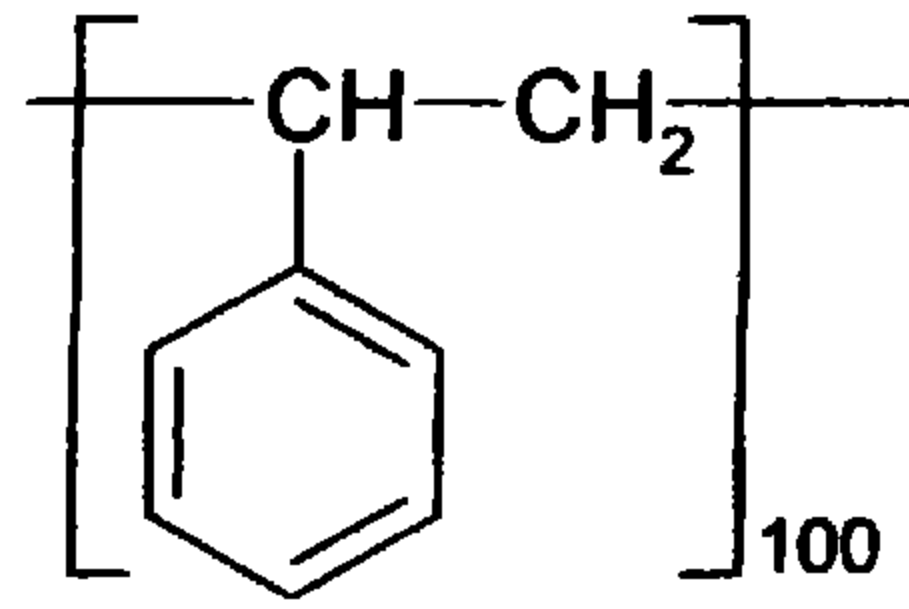


الجزئى للبولىمر حيث يمكننا حساب الوزن الجزئى للبولىمر بمعرفة  $\bar{D}_p$  والوزن الجزئى للمونومر باستعمال العلاقة البسيطة التالية :

$$\text{الوزن الجزئى للبولىمر} = \bar{D}_p \times \text{الوزن الجزئى للوحدة المتكررة}$$

فمثلا لو أخذنا نموذجا من البولى ستايرين polystyrene الذى له  $\bar{D}_p = 100$  فإن وزنه الجزئى سيكون :

$$\text{الوزن الجزئى} = 100 \times \text{الوزن الجزئى للوحدة المتكررة}$$



∴ الوزن الجزئى =  $104 \times 100 = 10400$  ويمكننا التعبير عن درجة البلمرة بالنسبة الى عدد الجزئيات البولىمرية فى أية لحظة ( $N$ ) وعدد الجزئيات المونومرية عند بداية البلمرة ( $N_o$ ) كما يلى :

$$\bar{D}_p = X_n = N_o / N$$

## مصادر البولىمرات Polymer Sources

يمكن الحصول على البولىمرات من مصدرين أساسيين هما :

## 1- البوليمرات الطبيعية Natural polymers

وهي مركبات مصدرها إما نباتي أو حيواني ، مثال ذلك الخشب والقطن والمطاط الطبيعي والأصماغ النباتية والصوف والجلود والشعر والوبر والحريز الطبيعي وجميعها مركبات بوليمرية طبيعية ضرورية لحياتنا اليومية ويمكن الحصول عليها من مصادر نباتية أو حيوانية ومن المواد الغذائية التي تعد بوليمرات طبيعية هي النشا والبروتين Protein والسيليلوز Cellulose .

## 2- البوليمرات المحضرة Synthetic polymers

وهي المواد البلاستيكية Plastics والمطاط Rubber والجلود الصناعية Synthetic Leather وأقمشة النايلون Nylons والبولى آستر Polyesters وبعض الأصباغ dyes والطلائح الواقية Coatings وغيرها . ومن هذا يتضح مدى أهمية هذا الحقل من حقول الكيمياء فى خطط التنمية وازدهار القطر صناعيا وإقتصاديا. وتدل الإحصائيات التى أجريت عام 1975 فى الولايات المتحدة الأمريكية أن 75% من الكيميائيين يتعاملون مع البوليمرات بصورة مباشرة أو غير مباشرة .

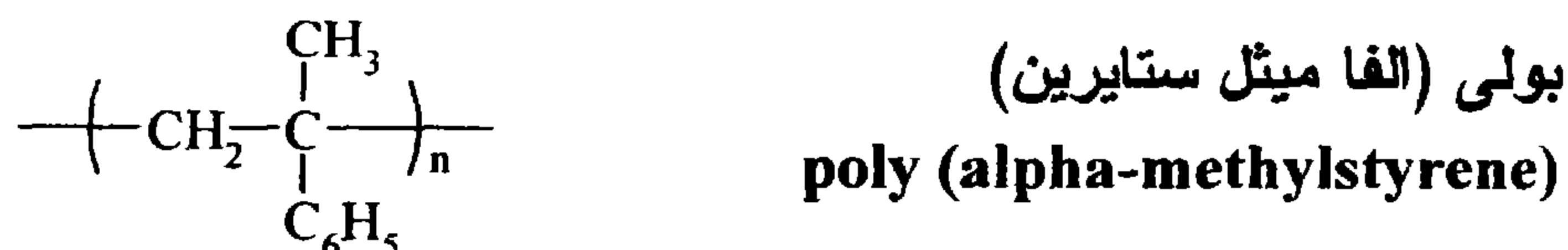
## **تسمية البوليمرات Polymer nomenclature**

### البوليمرات الخطية البسيطة Linear chain polymers

تسمى بأسماء المونومرات المكونة لها ، ويهمل ذكر المجاميع الطرفية فى الجزئية البوليمرية . إن هذا النوع من التسمية لا يشير إلى طبيعة الجزئيات البوليمرية من حيث مدى تشابكها Cross Linking أو تفرعها

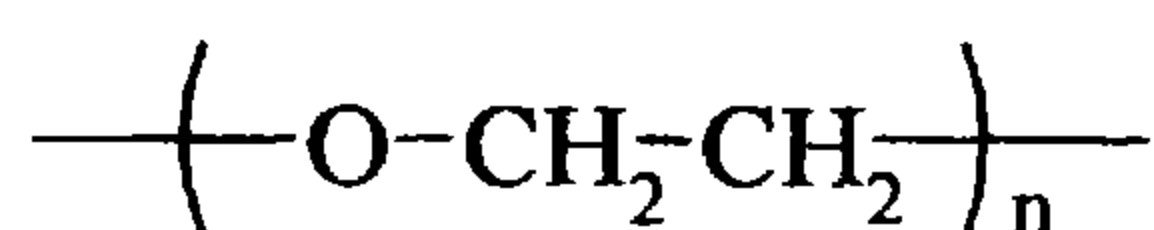


Branching . وتتخلص طريقة التسمية هذه بكتابة كلمة بولى (poly) قبل الاسم العلمى للمونومير مع ملاحظة وضع اسم المونومير بين قوسين إذا كان اسما مركبا أو معقدا كما فى الأمثلة التالية :



### تسمية البوليمرات الناتجة عن التكثف أو الإضافة

تتكون بعض البوليمرات من بلمرة مونومير معين بطريقة التكثف أو أنها تتكون من بلمرة مونومير آخر بطريقة الإضافة . أى يمكن تحضير البوليمر من مونومرين مختلفين مثال ذلك البوليمر أدناه :



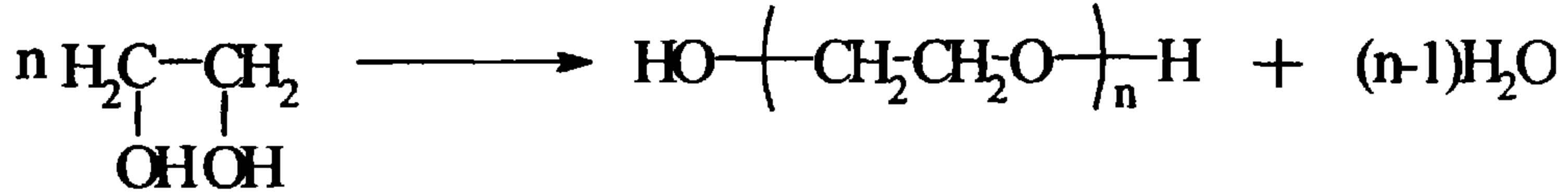
يسمى مثل هذا البوليمر نسبة الى المونومير  $\text{H}_2\text{C} - \overset{\text{O}}{\text{CH}_2}$  الذى يحضر منه بتفاعلات الإضافة التى تتم بطريقة فتح الحلقات Ring opening polymerization فعلى هذا الأساس يسمى

Polyoxirane

بولى أوكسيران

أو بولي (أوكسيد الايثيلين) poly (ethylene oxide)

أما عند اعتباره مشتقا من جلايكول الاثيلين Ethylene glycol وذلك بواسطة تفاعل التكثف المبين أدناه :



فعلى هذا الأساس يسمى البوليمر كما يلي :

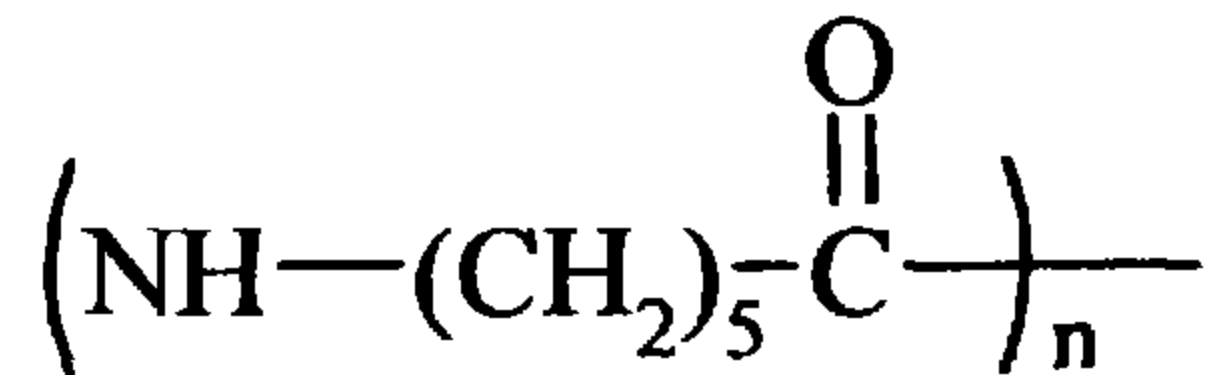
بولي (جلايكول الاثيلين) Poly (ethyleneglycol)

أو بولي (1،2-اثيلين داي أول) Poly (1,2-ethylenediol)

### تسمية البوليمرات التكثفية

#### Nomenclature of condensation polymers

أولاً: يمكن تسمية البوليمرات التكثفية وكأنها تكونت من انفتاح بعض التراكيب الحلقية المتكونة من المونومير أو المونوميرات المكونة للبوليمر ومن الأمثلة على ذلك البوليمر ذو التركيب التالي :

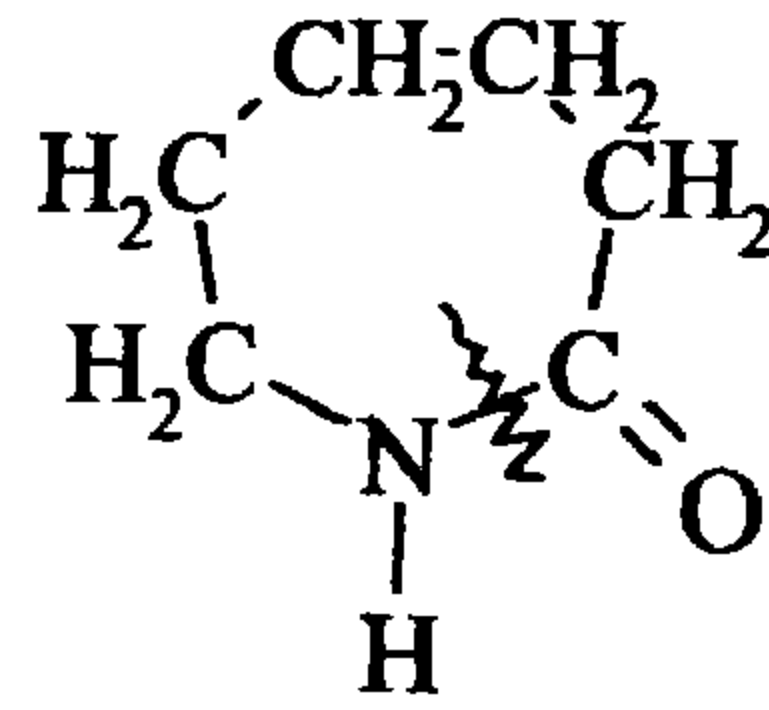


poly-ε-Caprolactam

بولي (ε-كابرو لاكتام)



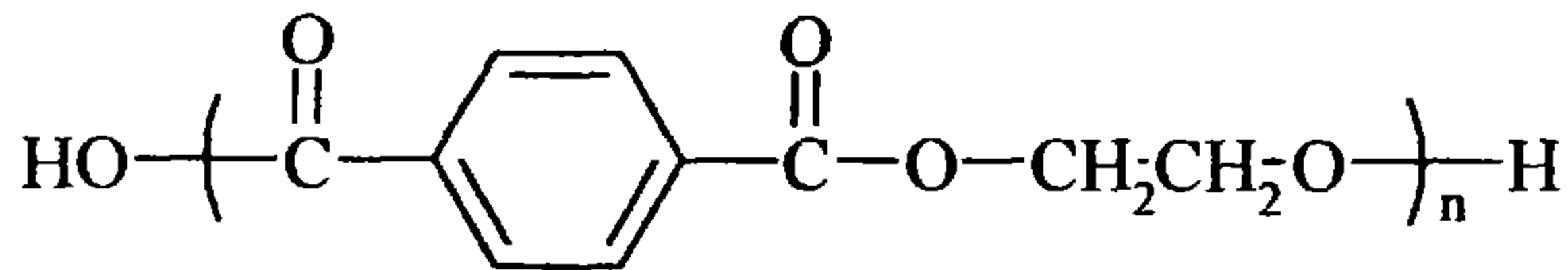
ف عند تسمية هذا البوليمر يفترض بأنه ناتج من انفتاح الجزئية الحلقية ذو التركيب :



$\epsilon$ -Caprolactam

ε-كابرو لاكتام

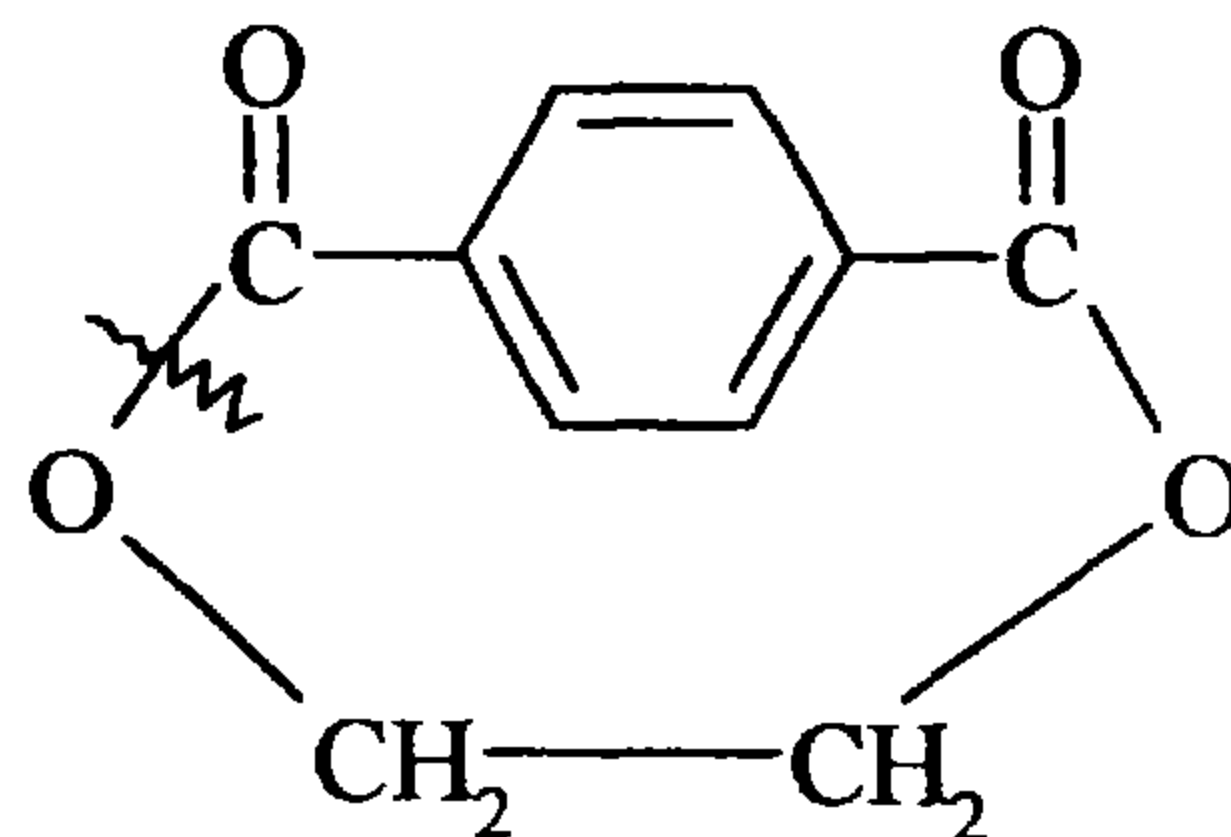
وكذلك بالنسبة لتسمية البوليمر ذو التركيب :



Poly(ethylene terphthalate)

بولى (تيرفثالات الاثيلين)

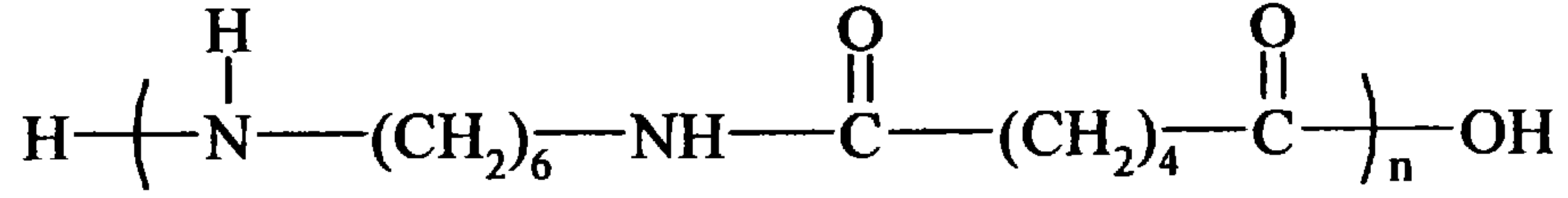
حيث يفترض عند التسمية بأن البوليمر تكون من انفتاح الاستر الحلقى (اللاكتون) ذو التركيب الآتى :



Ethylene terphthalate

تيرفثالات الاثيلين

ثانياً: تسمى بعض البوليمرات التكتفية الناتجة عن تكثف مونومرين أو أكثر  
بذكر اسم المونومرات بعد كلمة (بولى) وبينهما المقطع كو (CO)  
كما فى المثال الآتى :



بولى (هكسامثيلين ثنائى أمين)-مشارك-أديبيل كلورايد

Poly (hexamethylenediamine)-co-adipylchloride



## تسمية الكوبوليمرات

### Nomenclature of copolymers

#### 1- تسمية الكوبوليمرات المتكونة عشوائيا

##### Nomenclature of random copolymer

تسمى البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) المتكونة عشوائيا من بلمرة مونومرين أو أكثر بذكر اسم المونومرات بعد كلمة بولى وبينهما المقطع كو (Co) فمثلا يسمى الكوبوليمر المتكون من الستايرين والبيوتادايين كما يأتي :

Polystyrene-co-butadiene

بولى ستايرين-مشارك-بيوتادايين

ويسمى الكوبوليمر المتكون من مثيل اكريلات والستايرين كما يأتي :

Poly (methyl methacrylate)-co-styrene

بولى (مثيل ميثا اكريلات)-مشارك-ستايرين

ويمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من ثلاث مونومرات أو أكثر بنفس الطريقة ، فمثلا عند تسمية الكوبوليمر المتكون من الستايرين والبيوتادايين والاكريلونتريل المعروف تجاريا بمطاط ABS ، كما يأتي :

Poly (styrene-co-butadiene-co-acrylonitrile)

بولى (ستايرين-مشارك-بيوتادايين-مشارك-اكريلونتريل)

## 2- تسمية الكوبوليمرات المتناوبة

### Nomenclature of alternating copolymer

تسمية الكوبوليمرات المتناوبة التي تتناوب فيها المونوميرات في السلسلة البوليمرية ، تتبع نفس الطريقة المتبعة مع الكوبوليمرات العشوائية التكوين عدا استبدال المقطع (كو) بالمقطع (ALT) من المصطلح Alternative والذي يعنى (متناوب) وتسمى هذه الطريقة بطريقة (كريسا Ceresa) فمثلا يمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من الاثيلين وأول أوكسيد الكربون المتناوبان في السلسلة البوليمرية كما يأتى :

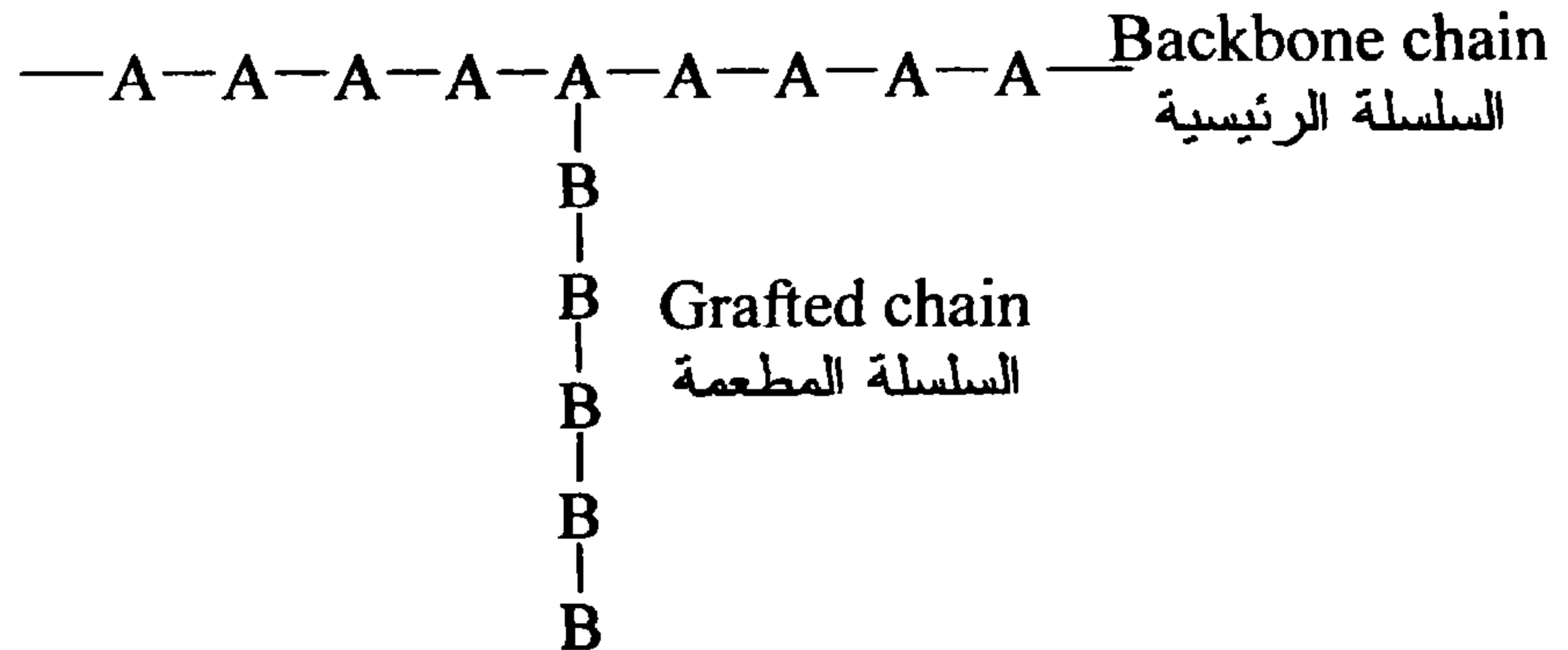
Poly(ethylene-ALT-Carbonmonoxide)

بولى (اثيلين-متناوب-أول أوكسيد الكربون)

## 3- تسمية الكوبوليمرات المطعمة

### Nomenclature of grafted copolymers

في الكوبوليمر المطعم الذى يتكون من مونومرين أو أكثر أحدهما يكون السلاسل البوليمرية الرئيسية والآخرين يكونون فروعاً مرتبطة بالسلسلة الرئيسية كما مبين أدناه :





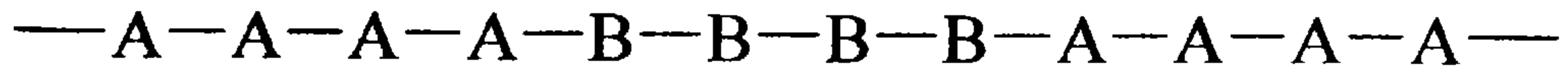
عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (Co) الحرف (g) وهو أول حرف من الكلمة (graft) التي تعنى (مطعم) كما فى المثال الآتى :

Poly(styrene-g-acrylonitrile)

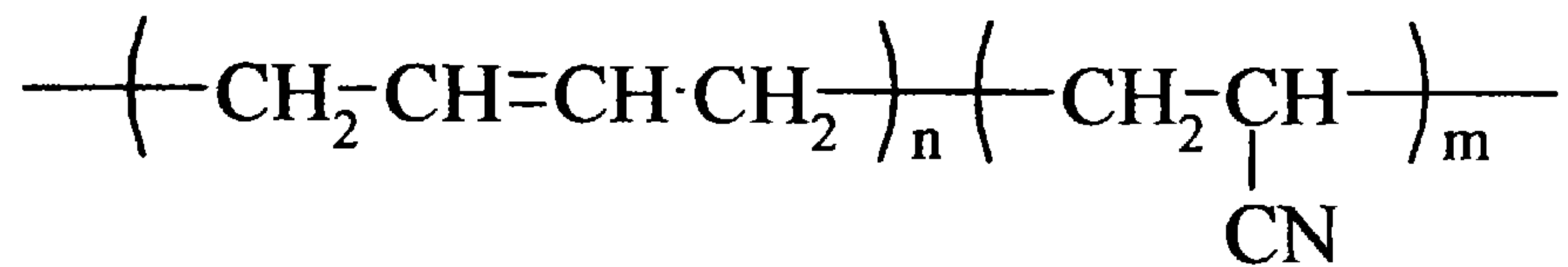
بولى(ستايرين-مطعم-أكريلونتريل)

#### 4- تسمية الكوبوليمرات المتكتلة (بلوكية) (Block copolymers)

تتكون سلاسل هذه الكوبوليمرات من (بلوكات) كتل من المونومرات المكونة لها مرتبطة بعضها البعض الآخر بروابط كيميائية كما مبين فى المخطط الآتى :



عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (—o—) بالحرف (b) الذى مصدره المصطلح Block فىمكن تسمية كوبوليمر متكون من بلوكات من مونومرين مثل الاكريلونتريل والبيوتادايين ذو التركيب :



كما يلى :

Poly(butadiene-b-acrylonitrile)

بولى (بيوتادايين - ب - اكريلونتريل)

## التسميات العامة والتجارية :

### Common and commercial names

تسمى بعض البوليمرات بأسماء عامة وتجارية للسهولة فمثلا يطلق على البولي اميدات بالنايلون ويشار عادة الى عدد ذرات الكربون في الحامض والأمين المكونة للبولي أميدات بأرقام تلي كلمة النايلون فمثلا النايلون-6 يعنى بأن البوليمر متكون من الكابرو لاكتام والنايلون-66 متكون من حامض الاديبيك  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  Adipic acid وهيكسامثيلين داي أمين  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$  Hexamethylenediamine

ويطلق على بولي (كلوريد الفايثيل) الاسم PVC وعلى بولي (رباعي - فلورواثيلين) التفلون Teflon .

### التسميات الكيميائية حسب النظام العالمى للتسمية IUPAC

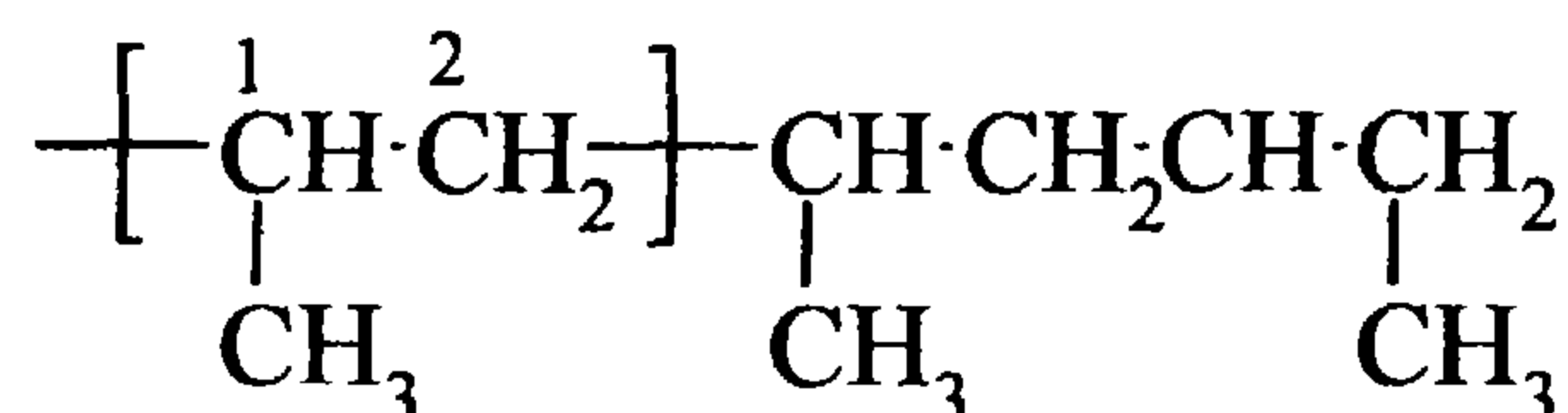
نظرا لتعقيد التراكيب الكيميائية لبعض البوليمرات فقد وضعت المنظمة المعروفة بالاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية IUPAC عام 1974 نظاما علميا خاصا بتسمية البوليمرات أسوة بالنظام الخاص بتسمية المركبات العضوية الأخرى

فى هذه الطريقة من التسمية يتم اختيار الوحدة المتكررة Repeating unit فى سلسلة البوليمر ويتبع قواعد خاصة فى تسمية الوحدة المتكررة منها:

- أ- أن تحتل المجاميع المعوضة (إن وجدت) أصغر المواقع ترقيما .
- ب- إذا كانت فى السلسلة البوليمرية ذرات غير الكربون مثل الأوكسجين والنيتروجين والكبريت وغيرها فيجب أن تعطى هذه الذرات الأولوية

فى ترقيم ذرات الوحدات المتكررة ، ولكى يمكن تسمية الوحدة المتكررة بمقطع واحد وفى حالة وجود أكثر من نوع من هذه الذرات فى السلسلة الرئيسية فتكون الأفضلية فى الترقيم كما يأتى :  
Bi, B, As, P, N, Te, Se, S, O .... الخ

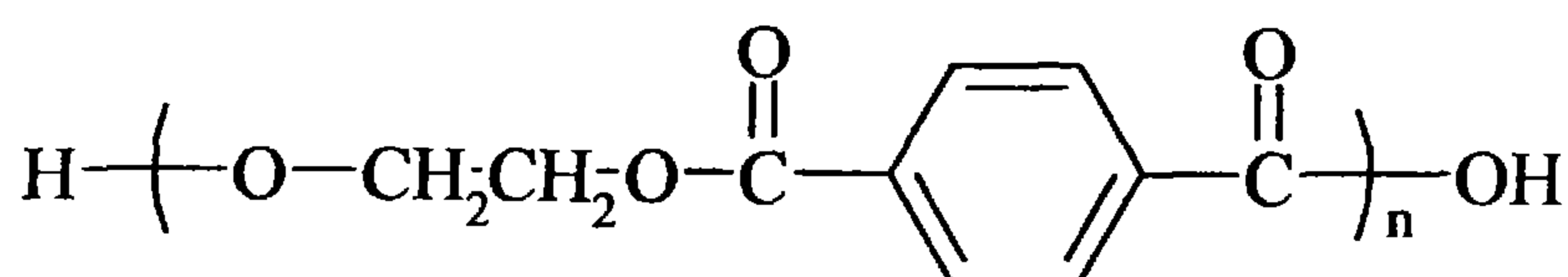
ويتم تحديد مواقع المجاميع المعوضة فى الوحدة المتكررة من خلال ترقيم الوحدة المتكررة متبعا نفس الأسس المعمول بها عند تسمية المركبات العضوية ، فعلى هذا الأساس تتم تسمية البوليمر الآتى :



بولى (1-مئيل - ائيلين)

Poly(1-methylethylene)

ويمكن تسمية بولى (تيرفثالات الائيلين) Poly(ethyleneterphthalate) حسب هذه الطريقة كما يلى :

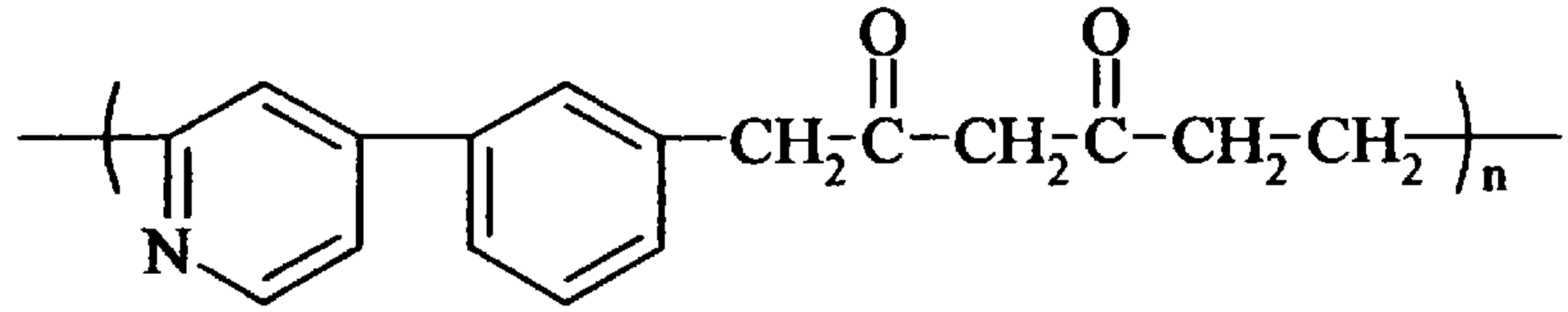


Poly(oxy-ethylene-oxy-terphthaloyl)

بولى (أوكسى ائيلين - أوكسى - تيرفثالويل)

وبهذه الطريقة تسمى البوليمرات ذات التركيب المعقد كالبوليمر أدناه :





Poly {2,4-pyridinyl-[4-(2-chloroethyl)-(1,3-phenylene)]-(2,4-dioxo-hexamethylene)}

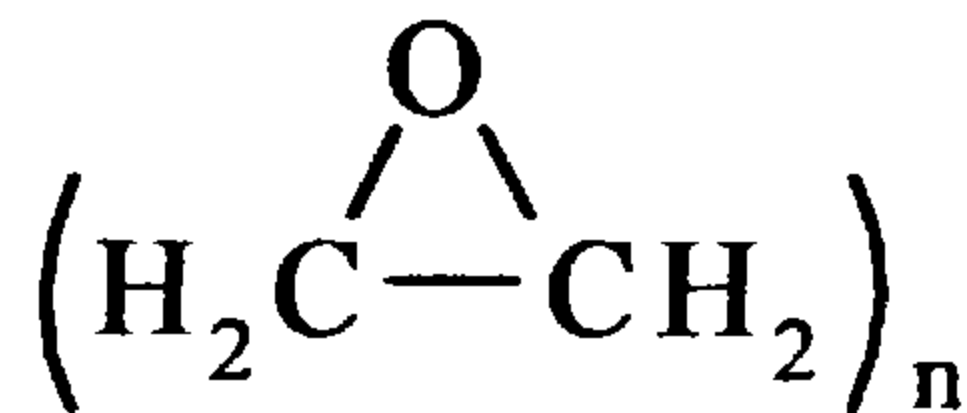
بولى (4،2-بيريدنيل[4-(2-كلوروإيثيل)-(3،1-فنيلين)]-4،2-داى أوكسى - هكسامثيلين)

وبشكل عام فهناك نقطتان مهمتان جديرتان بالاهتمام ، الأولى تخص استعمال الأقواس عند تسمية البوليمرات وخاصة فى حالة وجود أسماء متكونة من أكثر من مقطع واحد ، فعند تسمية البوليمر :

بولى أوكسيد الاثيلين  $\text{Polyethyleneoxide} - (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$

أو بولى (أوكسيد الاثيلين)  $\text{Poly (ethyleneoxide)}$

فإن التسمية الأولى - بدون استخدام الأقواس - قد لا تعنى البوليمر المعنى ، بل تعنى البوليمر ذو التركيب التالى :



والنقطة الأخرى الجديرة بالملاحظة هى الإرتباك الحاصل من استخدام الأسماء المختصرة للدلالة على أسماء البوليمرات ، فمثلا قد يعبر عن البولى ستايرين بالرمز (PS) ولكن هذا الرمز قد يعنى بولى سلفونات (PS) أو قد

يعنى بولى سايلوكسان Polysiloxanes (PS) ... وغيرها لذلك يفضل تجنب استخدام الأسماء المختصرة فى الكتابات العلمية .

### العوامل المحددة لصفات البوليمر

#### Factors affecting polymer properties

هناك ثلاثة عوامل مهمة تتوقف عليها صفات البوليمرات وهى :

#### الوزن الجزيئى للبوليمر : Molecular weight of polymer

إن المركبات العضوية العادية لا تصلح أن تكون مادة بنائية للأجسام النباتية أو الحيوانية لأنها لا تتحمل الضغط وهى عديمة التماسك أو قليلة! وغالباً ما تكون هشة القوام Brittle ، أما الأجسام المصنوعة من المواد البوليمرية فتمتاز بالمتانة والمقاومة والدوام . فالجزيئات البوليمرية طويلة السلاسل وكبيرة الحجم وبعضها متفرع Branched أو متشابك Crosslinked الأمر الذى يزيد من صلابتها ومقاومتها كما أن باستطاعة الجزيئات البوليمرية الامتداد وإملاء الفراغ فى اتجاه الاحداثيات الثلاث كما أن المركبات البوليمرية تكون مقاومة للذوبان فى المذيبات بسبب أوزانها الجزيئية العالية .

#### طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية

ويقصد بطبيعة الجزيئية تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجاميع العضوية والأواصر الكيميائية التى تتضمنها الوحدة المتكررة . كل

ذلك يؤثر في الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام ، وعلى سبيل المثال نقول أن البوليمرات التي تحتوى على مركبات حلقيّة فى وحداتها المتكررة تكون عادة ذات درجات انصهار عالية ، أو أن البوليمرات التي تحتوى على الرابطة الايثرية Ether linkage C-O-C تمنح المادة قابلية المرونة Elasticity وسهولة اللوى Flexibility دون أن تتقطع ، مثل خيوط الأقمشة وكذلك مادة المطاط . أن طبيعة الجزئية البوليمرية هذه ونوعية المجاميع الكيميائية المرتبطة بها تؤثر على مدى قابلية الجزئيات فى تكوين التراكيب المتبلورة Crystalline structures

### القوى الجزيئية Molecular Forces

القوى الجزيئية تصنف الى نوعين :

**القوى الضمنية :** أى قوى تعمل ضمن الجزيئة نفسها وتسمى (Intramolecular forces)

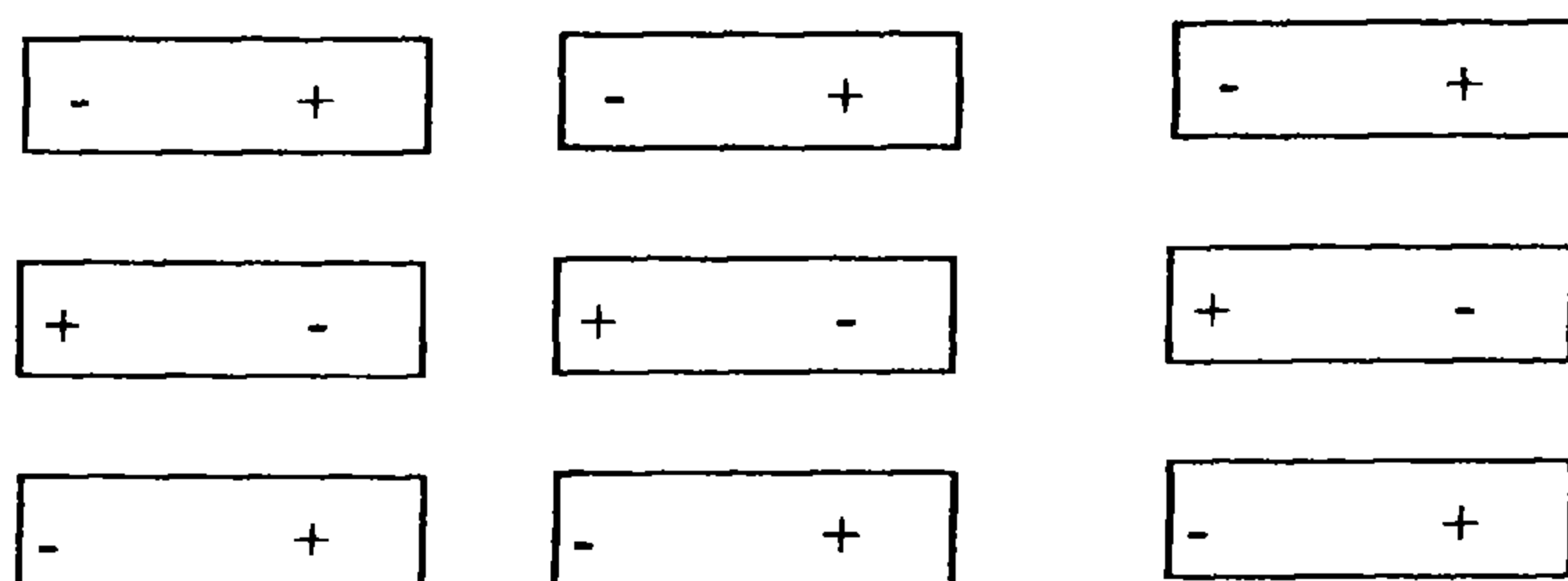
**القوى المؤثرة بين الجزئيات :** وتسمى كما أسلفنا قبل قليل بـ Intermolecular forces وهى تؤثر بين الجزئيات المتجمعة للمادة الواحدة أو للمواد المختلفة ، أى أن الجزيئة الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزئيات أخرى وتؤثر هى بدورها عليها ، وهى انواع مختلفة كما يأتى :-

#### 1- تأثير الأقطاب بين الجزئيات Dipole effect :

يظهر هذا التأثير فى الجزئيات القطبية بصورة خاصة مثل كلوريد الاثيل  $\text{CH}_3\text{---CH}_2^{\delta+}\text{Cl}^{\delta-}$  حيث تكون الجزئيات مستقطبة بسبب تكوين الشحنات الجزئية الضعيفة Partial charges والناجمة عن اختلاف ذرة



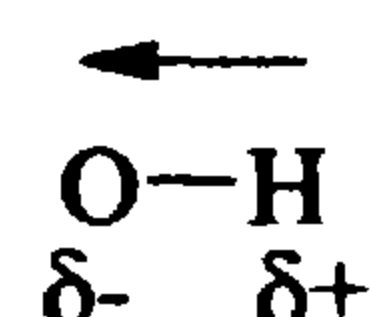
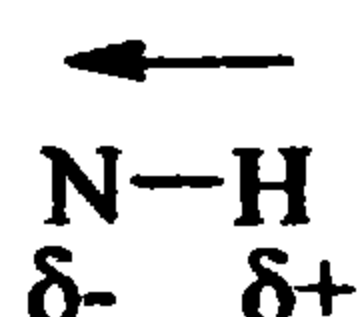
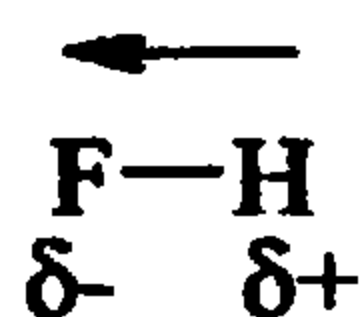
الكلور والكربون في قابلية جذب الإلكترونات . ولذا فإن الجزئيات المستقطبة تترتب فيما بينها بحيث أن النهايات المختلفة في الشحنة تكون متقاربة والنهايات المتشابهة الشحنة متباعدة ، مثال ذلك جزئيات كلوريد الاثيل الممثلة بالمستطيلات كما يلي :



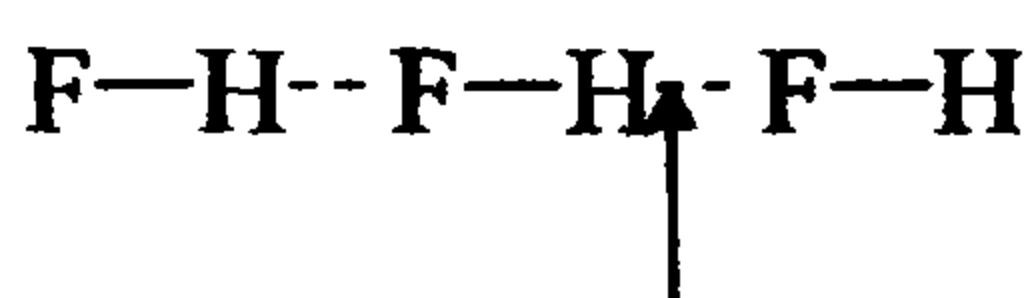
إن الترتيب المرسوم أعلاه يقلل من الطاقة الكلية للجزئيات ويزيد من ثباتها . ونتيجة لتجاذب الأقطاب المختلفة بين جزئيات المركب القطبي تكون درجات انصهارها ودرجات غليانها عاليتين إذا ما قورنت بالمركبات غير القطبية المقاربة بها بالوزن الجزيئي. والجدير بالذكر أن بعض محاليل البوليمرات لا تترسب في درجات حرارة الغرفة الاعتيادية بسبب هذه القوى الأيونية التي تماسك الجزئيات بعضها البعض الآخر . وعند تسخين محاليل هذه البوليمرات الى درجة حرارة أعلى ، يلاحظ أنها تترسب بسبب تفكيك قوى التجاذب الأيونية المسببة للتماسك وإزالة التنظيم الموجود .

## 2- الرابطة الهيدروجينية Hydrogen bonding :

تتكون الرابطة الهيدروجينية في المركبات التي تحتوى جزئياتها على مجاميع الهيدروكسيل (OH) أو NH أو HF . وتكون هذه المجاميع قوية الاستقطاب بفضل السالبة الكهربائية العالية لذرات الأوكسجين والنيتروجين والفلور حيث تستقطب ذرة الهيدروجين جزئيا كما يأتي :

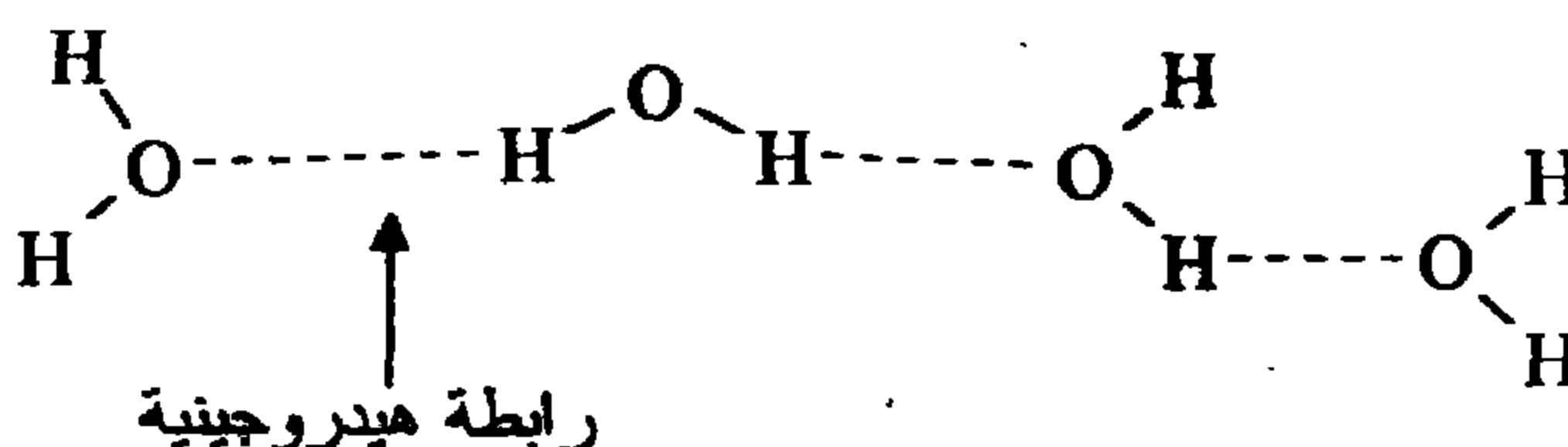


تؤثر الروابط المستقطبة هذه على الجزئية بكاملها حيث تصبح الأخيرة مستقطبة . ففي فلوريد الهيدروجين يلاحظ وجود تجانب بين جزئية وأخرى بفعل الرابطة الهيدروجينية . ويبلغ مقدار هذا التجانب حوالى (5) كيلو سعر للمول الواحد وهى طاقة الرابطة الهيدروجينية وتمثل بشكل منقط لتمييزها عن الرابطة العادية .



رابطة هيدروجينية

وبالطريقة نفسها تستطيع جزيئات الماء أو الكحول من تكوين الروابط الهيدروجينية كما يأتى :



رابطة هيدروجينية

### 3- الاستقطاب بواسطة الحث Induced dipole :

عندما تَخلط مادتان إحداهما قطبية والأخرى غير قطبية فإن الجزئية القطبية تستطيع استقطاب الجزئيات غير القطبية الواقعة حولها بطريقة الحث. إن هذه الظاهرة هى المسؤلة عن نوبان اليود فى الكرووروفورم على سبيل المثال. إن الكلوروفورم مادة قطبية الى حد ما وتقوم باستقطاب جزيئات اليود

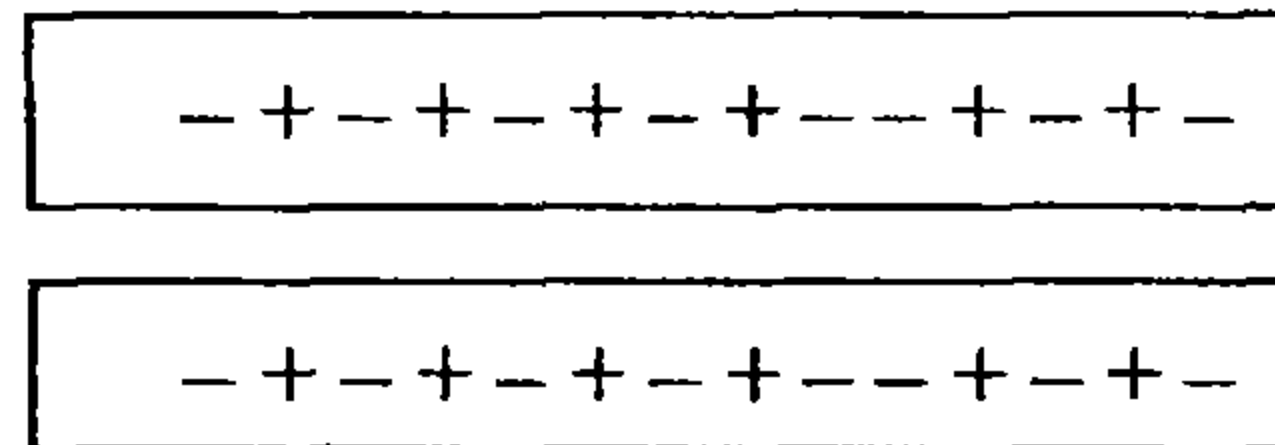
المحيطة بها وبذلك يذوب اليود في الكلوروفورم . إن اليود أحد العناصر ذات الذرات الكبيرة في الحجم ، ولذلك فإن ذرته لها قابلية كبيرة على الاستقطاب بالحث حجمها الكبير ، بينما الذرات الصغيرة الحجم صعبة الاستقطاب بالحث (Induction) .

#### **4- قوى فان درفال Vander waals forces**

يمكن تقسيم هذه القوى الى نوعين هما :

##### **1- قوى فان ردفال للجذب Vander waals attraction forces**

وتسمى أحيانا بقوى لندن London forces وأحيانا بقوى الانتشار Dispersion forces . وتتسبب هذه القوى عن تجاذب الجزيئات فيما بينها بسبب تكوين أقطاب كهربائية مؤقتة على الجزيئات . تنشأ الأقطاب المشحونة والوقتية هذه عن دوران الإلكترونات المستمر حول النواة والتي تؤدي الى تكوين قطبين مختلفين في الشحنة بشكل مؤقت لا يلبث أن يزول لتتكون أقطاب جديدة في مواقع أخرى من الجزيئة . والأقطاب المتكونة هذه والمؤقتة بدورها تستقطب ما يجاورها من الجزيئات بطريقة الحث كما في الشكل أدناه:



##### **2- قوى فان ردفال للتنافر Vander waals repulsion forces**

إن الذرات والجزيئات باعتبارها جسيمات صغيرة لها كتل ، ولذلك فهي تخضع لقانون نيوتن الخاص بالجذب ، فتوجد بين الذرات والجزيئات



المختلفة قوى للتجاذب ، تزداد بزيادة التقارب بينها فى المسافات ، إلا أن العالم فان درفال بين أن الجزيئات والذرات تتقارب فى حدود معينة بحيث تصل الى حد يصبح أى تقارب إضافى يؤدي الى تنافر ، وذلك بسبب تنافر النوى الموجبة للذرات . إن نصف قطر الدائرة المحيطة بالذرة والتي عندها يبدأ التنافر بين الذرات المتقاربة تدعى بنصف قطر فان درفال (Vander waals's radius) . عند تقارب الذرات من بعضها بحيث تتعدى أنصاف أقطار فان درفال يحدث تنافرا يدعى (بقوى فان درفال للتنافر) .

## الأسئلة

1- أكتب الصيغة الجزيئية للوحدات التركيبية المتكررة للبوليمرات التالية: البولي اثيلين ، بولي (كلوريد الفايثيل) ، بولي ستايرين ، بولي (مثيل - ميثاكريلات) ، نايلون 106 ، نايلون 66 ، بولي (تيرفتالات البيوتلين) ، بولي (فتالات الفثيلين) ، بولي (كلوروبيرين)

2- عند بلمرة 0.5 مول من الكابرولاكتام وبعد نصف ساعة من التفاعل وجد أن عدد مولات البوليمر في مزيج التفاعل تساوى 0.1 مول أوجد درجة البلمرة عند هذه المرحلة من التفاعل ثم احسب الوزن الجزيئى للبوليمر المتكون .

3- كيف تختلف الجزئيات البوليمرية الكبيرة عن الغرويات

4- عند بلمرة الاثيلين مع البروبلين للحصول على كوبوليمر . سم الكوبوليمر الناتج إذا كان :

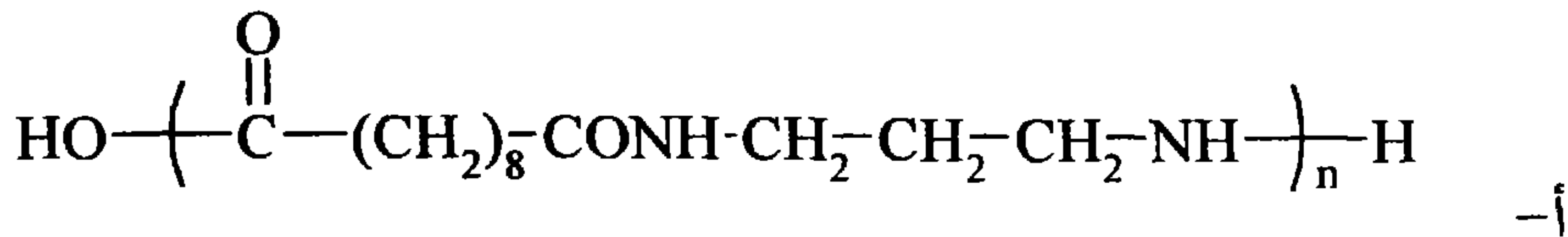
أ- اعتباطيا Random copolymer

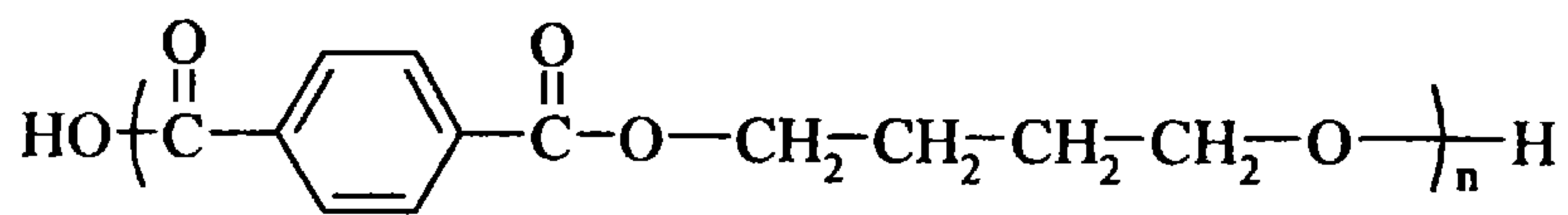
ب- كوبوليمر مطعم Alternative copolymer

ج- كوبوليمر مطعم Graft copolymer

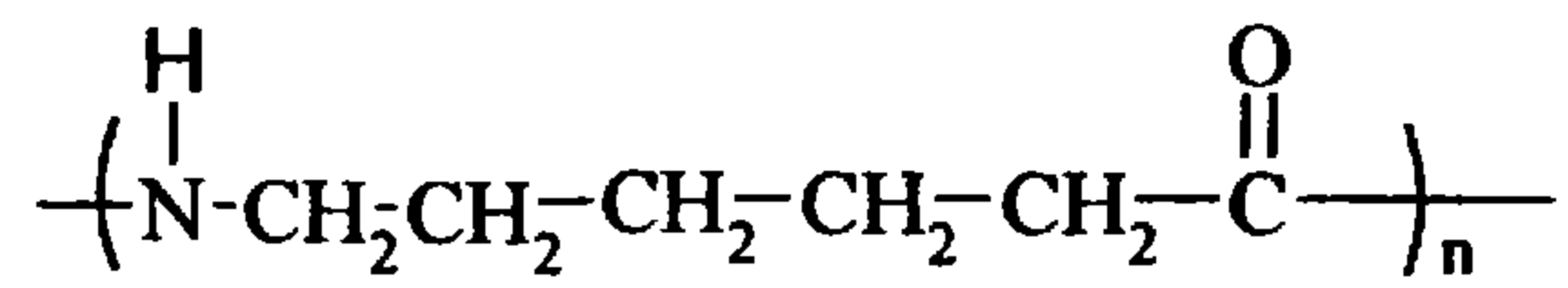
د- كوبوليمر بلوكى Block copolymer

5- اذكر اسم البوليمرات التالية معتمدا على التركيب الكيميائى للبوليمر :

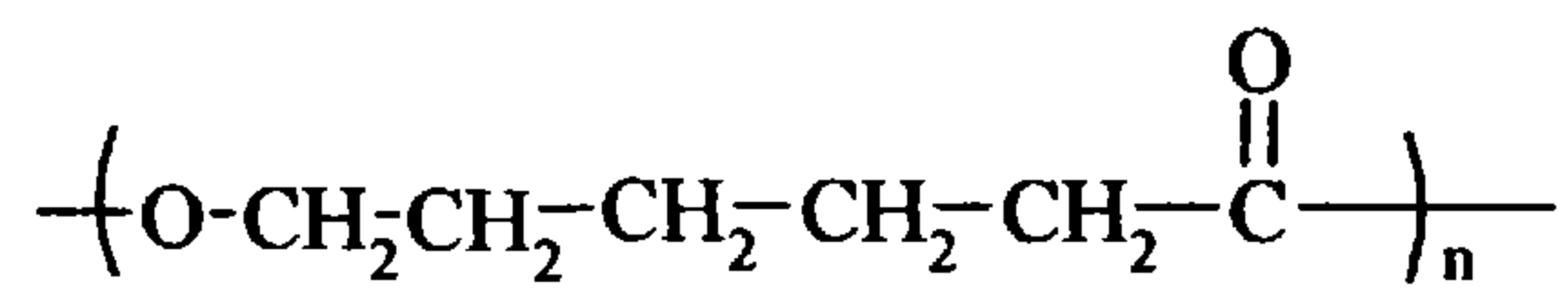




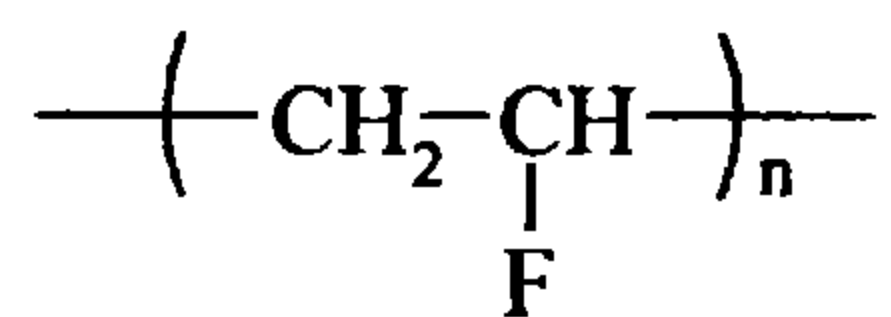
بـ -



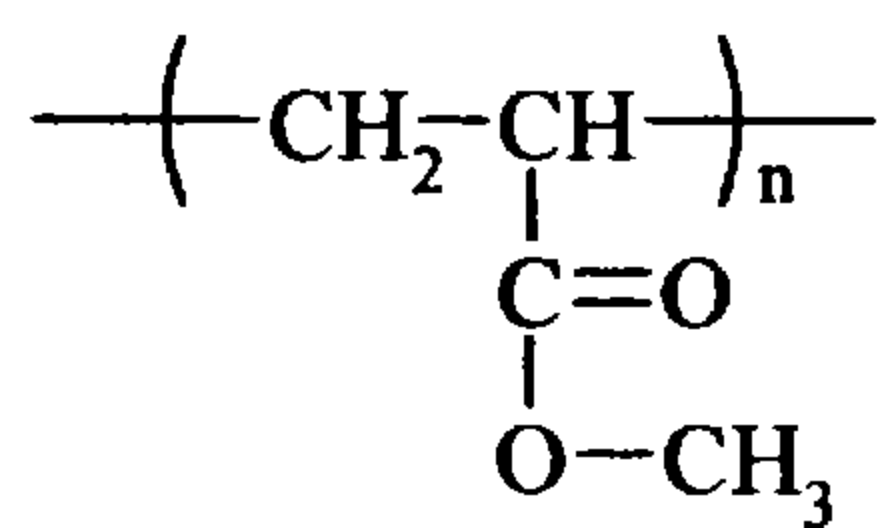
جـ -



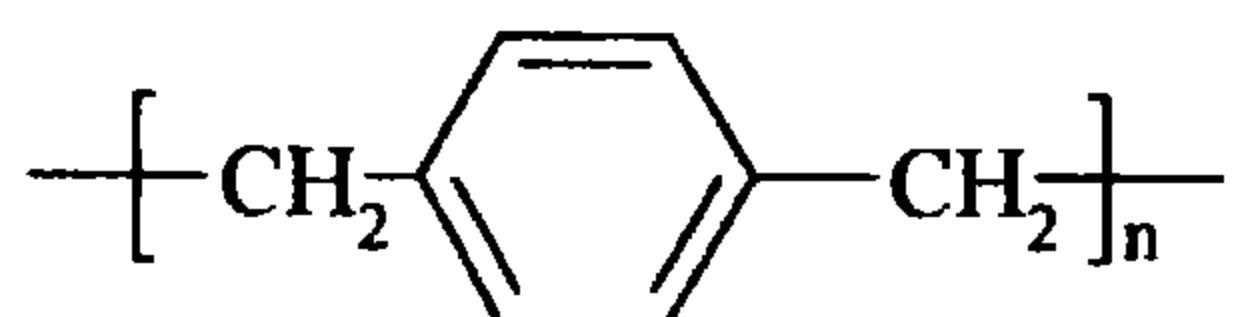
دـ -



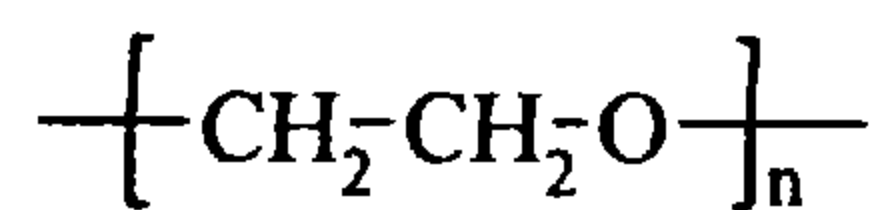
هـ -



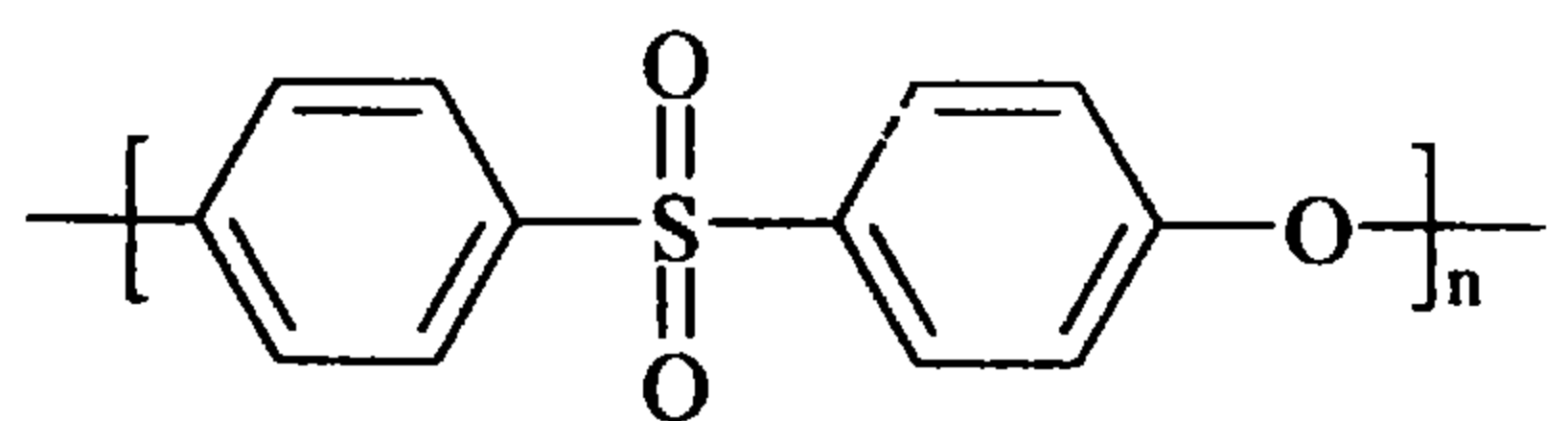
وـ -



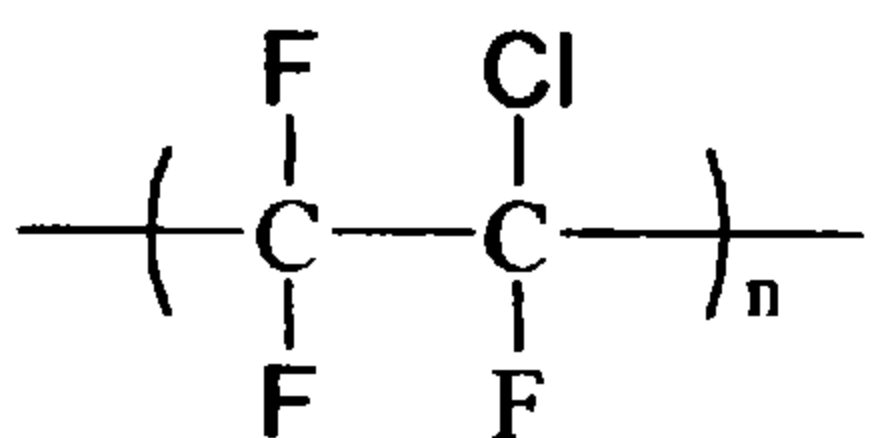
زـ -



حـ -

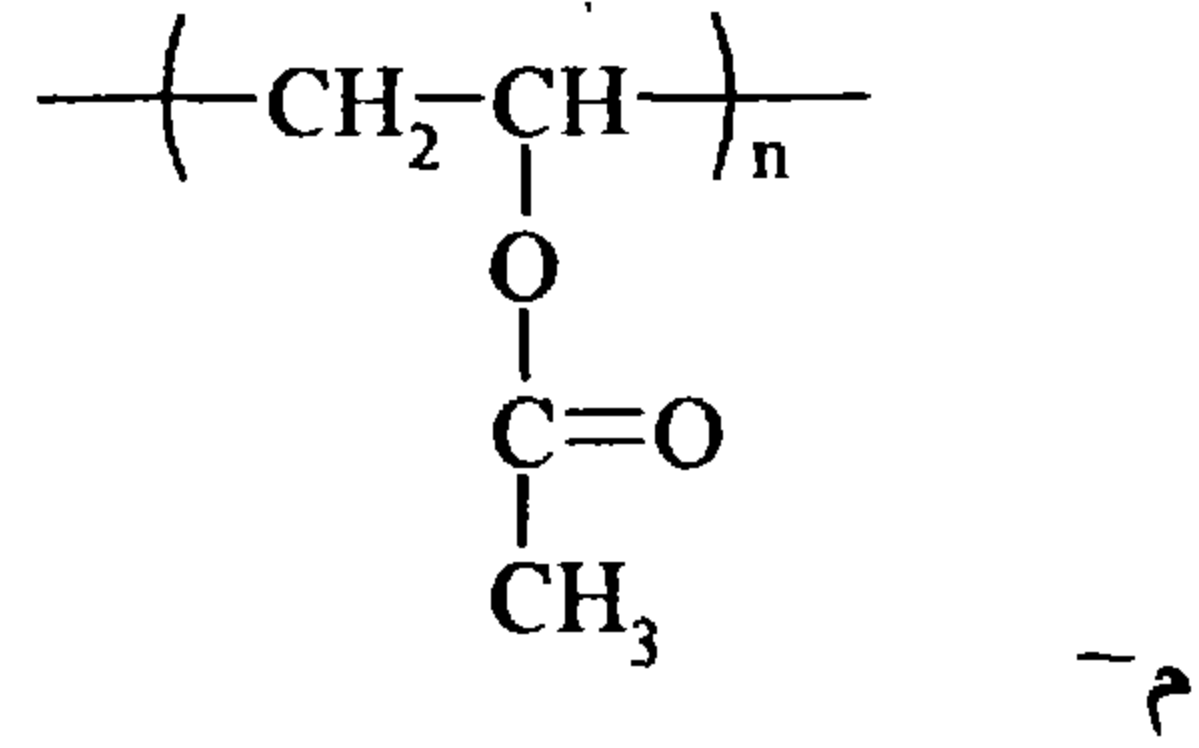
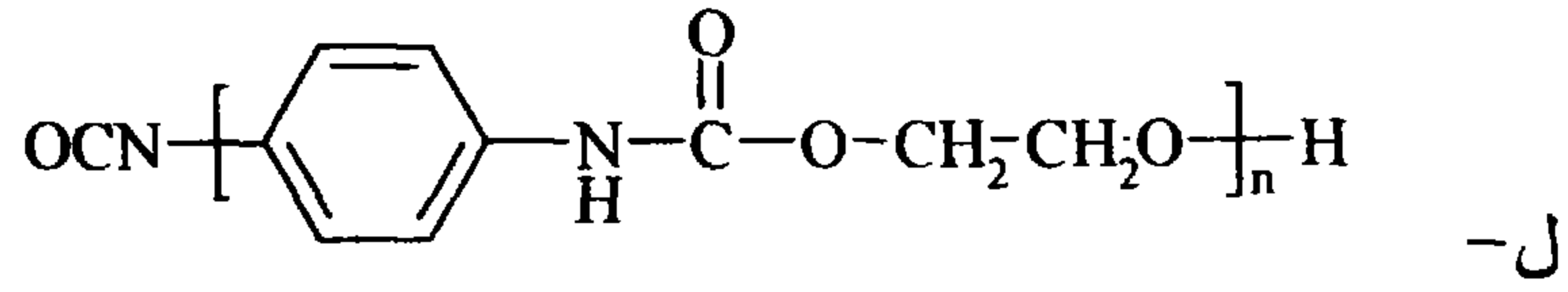
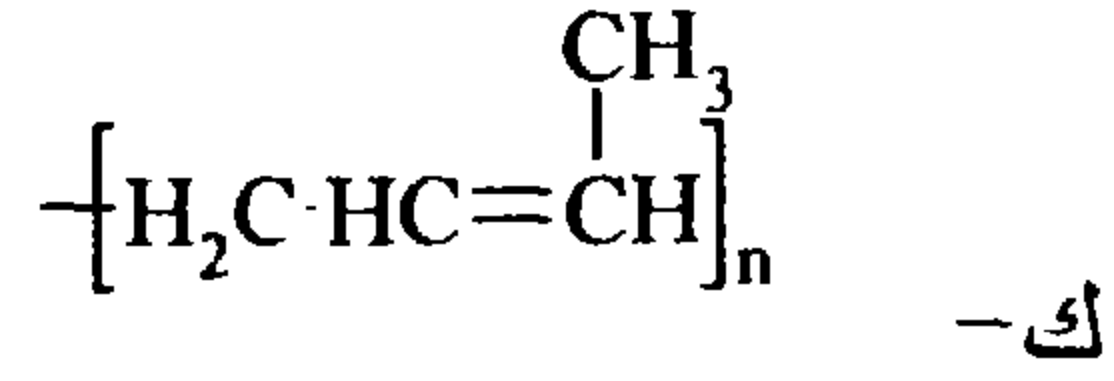


طـ -



يـ -





- 6- اذكر اسم البوليمرات المذكورة في السؤال الخامس بطريقة IUPAC
- 7- ما هي الأسماء التجارية المألوفة للبوليمرات : أ ، ب ، ج ، د ، و ، ط ، ل ، ن من السؤال الخامس .
- 8- رتب البوليمرات التالية حسب طاقة التماسك المتوقعة مستندا على التركيب الكيميائي للبوليمر وبين الأساس الذي اعتمد عليه في الترتيب .
- 9- كيف تعلل الظاهرة التالية : أن بولي (اكربونايتريل) يتفكك قبل أن ينصهر .
- 10- درجة انصهار بولي (كحول الفايثيل) أعلى من درجة انصهار بولي (كلوريد الفايثيل) كيف تفسر ذلك .
- 11- أن طاقة التماسك في النايلون 66 أعلى من طاقة تماسك بولي تيرفتالات الاثيلين بين لماذا ؟



## الباب الثاني

# أنواع البوليمرات وتصنيفها





## الباب الثانى

### أنواع البوليمرات وتصنيفها

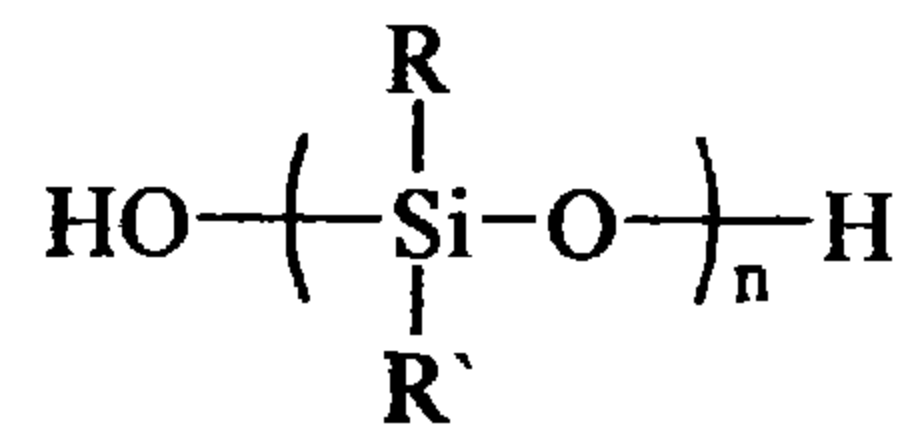
### Types of Polymers and their classification

#### البوليمرات الغير عضوية Inorganic polymers

تكون البوليمرات الغير عضوية على ثلاثة أنواع هي :

#### البوليمرات الغير عضوية والعضوية Organic – Inorganic polymers

ترتبط فى هذا النوع من البوليمرات السلسلة الغير عضوية بمجاميع عضوية ومن الأمثلة على هذا الصنف هي بوليمرات السيليكون Silicon polymers ، وأدناه الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة فى إحدى أنواع هذه البوليمرات :



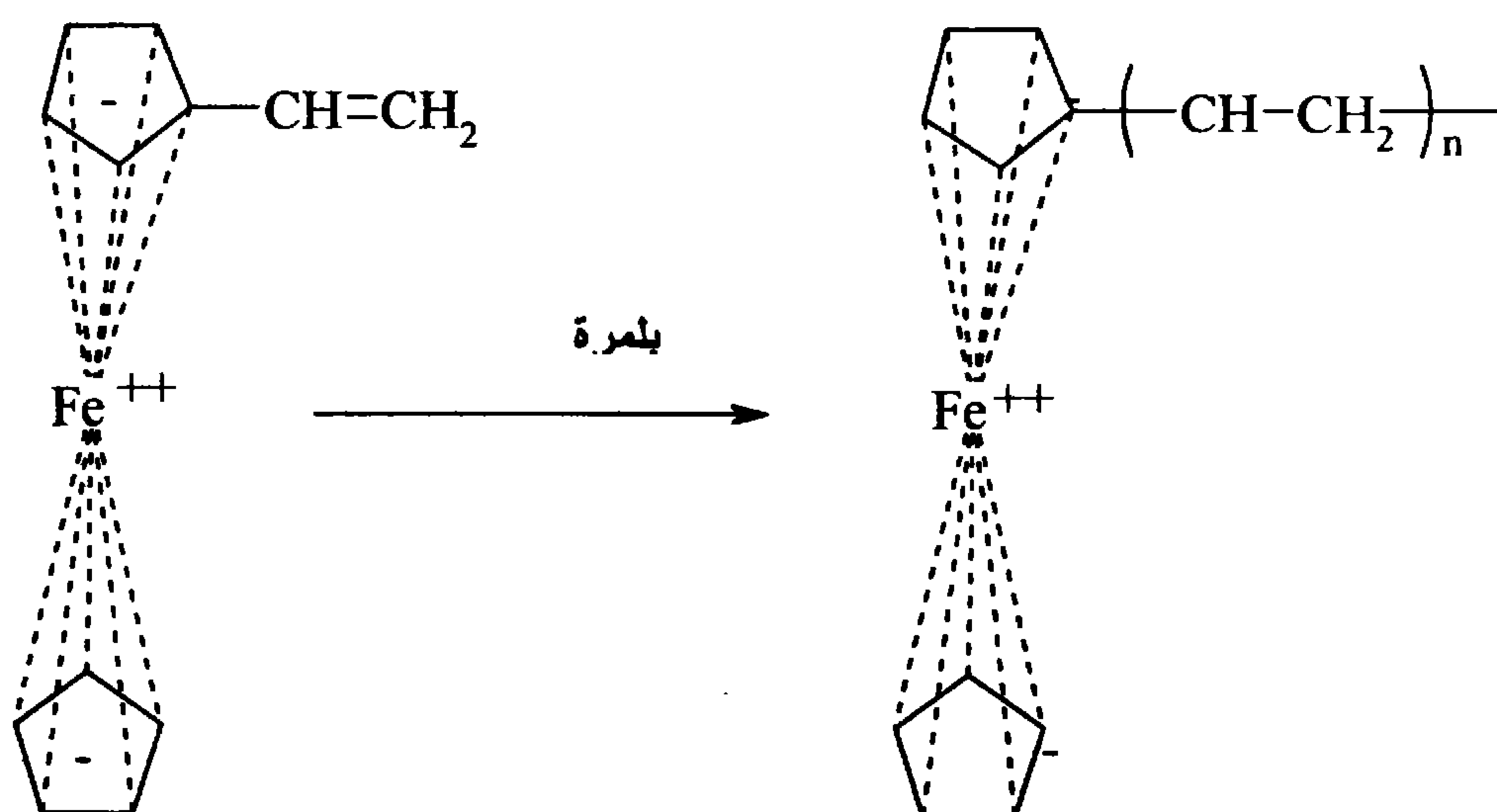
حيث R, R' تمثلان مجاميع عضوية مختلفة

#### البوليمرات المتضمنة على ارتباطات معدنية

#### Co-ordination polymers

وتسمى فى بعض المصادر بـ Metal chelate polymers حيث يدخل أيون معدنى Metal ion ضمن السلسلة البوليمرية العضوية بحيث تكون

الرابطه بين العنصر المعدنى والجزء العضوى من الجزيئة هى رابطته تناسقية Co-ordination bond . ويمكن تحضير هذا النوع من البوليمرات من بلمرة مونوميرات تحتوى على الأيون المعدنى ، ومن الأمثلة على ذلك المونوميرات الحاوية على الفيروسين Ferrocene كما مبين أدناه :



### ج- بوليمرات لا عضوية بحتة Pure inorganic polymers

تكون سلاسلها الجزيئية البوليمرية عادة من السليكون (-Si-) فقط أو النتروجين (-N-) أو الفوسفور والنتروجين معا (-P-N-) أو البورون والنتروجين (-B-N-).

### البوليمرات العضوية Organic polymers

تتكون هذه البوليمرات من وحدات تركيبية عضوية متكررة . وهذه المركبات ذات أهمية كبيرة صناعيا فى الوقت الحاضر

## التصنيف التكنولوجي للبوليمرات

### Classification based on Technological aspects

لقد صنفّت البوليمرات على أساس صفاتها واستخداماتها التكنولوجية الى الأصناف التالية :

#### البلاستيكات Plastics

وهي مواد بوليمرية صلبة القوام Hard عند درجات الحرارة العادية ولكنها تلين بالحرارة (soften) وتتحول الى ما يشبه العجينة بحيث يمكن تغير هيئتها باليد ، وإذا زادت درجة الحرارة أكثر فإن المادة اللينة تسيل . وعند التبريد تمر المادة بجميع المراحل السابقة حيث تتصلب تدريجيا حتى تعود ثانية لتأخذ الحالة الصلبة ولهذا السبب تسمى هذه البوليمرات أحيانا بالبلاستيكات المطاوعة للحرارة Thermoplastics وهنالك العديد من البوليمرات التجارية التي تقع ضمن هذا الصنف نذكر منها : البولي اثيلين Polyethylene ، البولي ستايرين Polystyrene ، البولي كربونات Polycarbonates ، البولي (كلوريد الفينيل) Poly(vinylchloride) ، البولي بروبيلين Polypropylene وغيرها .

#### البوليمرات المتصلبة حراريا Thermosetting polymers

يشتمل هذا الصنف على البوليمرات التي تتصلب بفعل الحرارة والضغط أثناء تحويل معاجينها الى الشكل المطلوب في قوالب خاصة . وتكون هذه البوليمرات معقدة التركيب ومتشابكة Crosslinked الجزئيات ، وتمتاز بأنها صلبة القوام Hard وعديمة الذوبان في المذيبات الشائعة وذات

مقاومة عالية تجاه الحرارة ، وتكون غير موصلة للحرارة والكهربائية ، لذلك تستعمل عادة في صناعة المعدات والأجزاء العازلة للحرارة والكهربائية . ويمكن تحويل البلاستيك المطاوعة للحرارة Thermoplastics الى البوليمرات غير المطاوعة بطرق كيميائية أو فيزيائية مثل إضافة بعض المركبات التي تعرف بمركبات شابكة Crosslinking agents الى البلاستيك ثم تسخينها معا فتحدث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر مكونة بوليمر متشابك Crosslinked polymer . أما الطرق الفيزيائية فتتضمن تعريض البلاستيك الى أشعة ذات طاقة عالية High Energy Radiation تؤدي الى حدوث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر .

### الألياف Fibers

وتشمل هذه البوليمرات الصالحة لصناعة الخيوط المستخدمة في صناعة الأقمشة والفرش وتكون هذه البوليمرات عادة من النوع المتبلور Crystalline polymer وذات قوى تماسك عالية بين جزئياتها مثل بولي(اكربوننتريل) ويجب أن تتوفر في هذه البوليمرات مواصفات معينة مثلا درجة انتقالها الزجاجي العالية Glass Transition ( $T_g$ ) وكذلك قابلية جيدة للصبغة ، ومنع تكوين الشحنات المستقرة (Static Charges) على الألياف .

### البوليمرات المرنة (المطاطية) (Elastomers)

وتشمل هذه على البوليمرات المتمثلة بالمطاط بأنواعه وهذه تتميز بمواصفات خاصة كالاستطالة Extensibility بالضغط وقابليتها على التمدد والتقلص Resilience or Resiliency.

إن قابلية البوليمرات لإظهار صفة المرونة تعتمد على طبيعة تركيب  
الجزئيات البوليمرية ذات السلاسل الطويلة المرنة والمتواجدة في  
وضعية ملتفة على بعضها ، وبصورة عامة تكون درجة حرارة الانتقال  
الزجاجية للبوليمرات المرنة أقل من درجة الحرارة التي تستخدم فيها حيث  
تكون السلاسل البوليمرية حرة في الحركة الموضعية .

وهناك أصنافا أخرى من البوليمرات يعتمد تصنيفها على استخداماتها  
ومن أهم هذه الأصناف البوليمرية ما يأتي :-

- 1- الأصماغ واللواصق Adhesives
- 2- المواد الطلائية Coatings
- 3- الأفلام أو الرقائق البلاستيكية Films
- 4- الأصباغ البلاستيكية وغيرها .

### تصنيف البوليمرات على أساس التفاعلات المؤدية الى تكوينها :

### Classification of polymers based on the "Polymerization Reaction".

هناك طرقا مختلفة لتصنيف التفاعلات الكيميائية التي تؤدي الى  
تحضير البوليمرات . فمن الممكن أن نصنف التفاعلات البوليمرية على أساس  
النوعية الميكانيكية التي تتم بها التفاعلات ومن الممكن أن يكون التصنيف  
على طبيعة الجزئيات البوليمرية المتكونة أو غير ذلك .

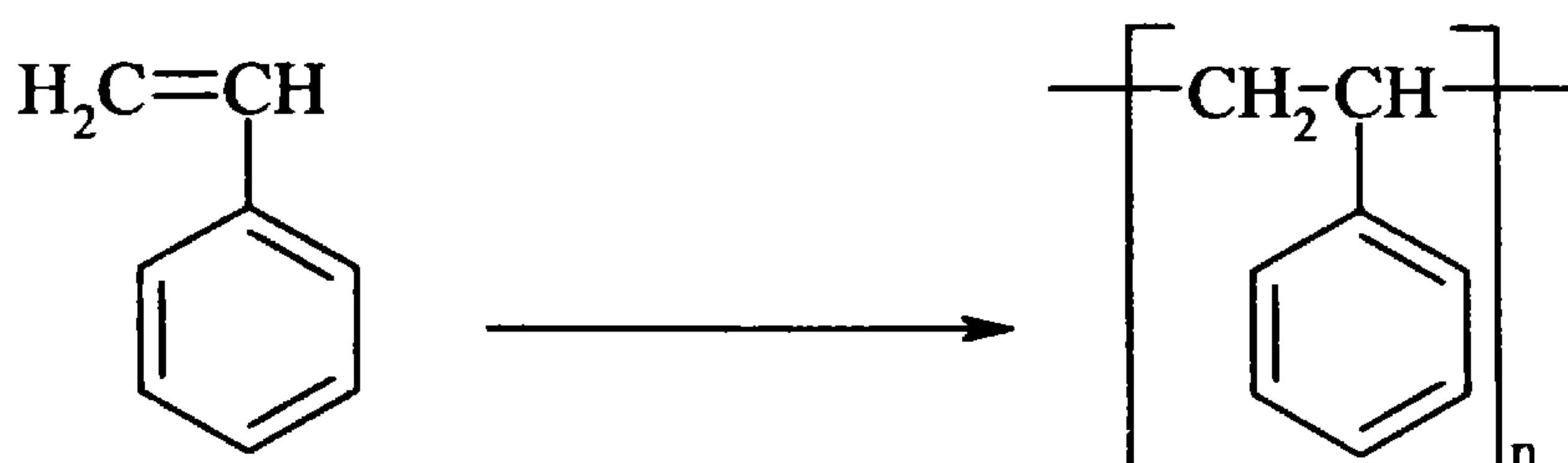
وسنحاول فيما يلي توضيح هذه الأنواع بتقسيمها الى نوعين كما يلي :



## التصنيف القديم للبوليمرات :-

### أولاً: البوليمرات الناتجة من تفاعلات الإضافة Addition

polymers وهي البوليمرات التي تكون الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في الجزيئية البوليمرية مماثلة للصيغة الجزيئية للمونومر ، مثال ذلك البولي ستايرين (poly styrene) الذي ينتج من بلمرة الستارين :



الصيغة الجزيئية هي  $[C_8H_8]$

الصيغة الجزيئية هي  $[C_8H_8]_n$

### ثانياً- البوليمرات الناتجة من تفاعلات التكثف

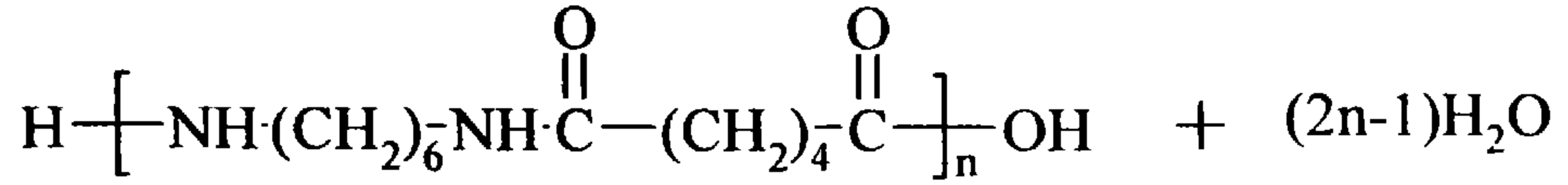
#### Condensation polymers

وهي البوليمرات التي تنتج من اتحاد المونومرات بعضها ببعض الآخر مع فقدان جزيئة صغيرة لكل جزيئتين من المونومرات المتحدة ببعضها وبذلك فإن الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في البوليمر تكون أصغر من مجموع الصيغتين الجزيئيتين للمونومرين المتحدين ، كما في المثال الآتي :



هكسا مثيلين داى أمين

حامض الاديبيك



نيلون 66 Nylon 66

فالصيغة الجزيئية للبوليمر الناتج (poly (hexamethylene adipamide) هي كالآتي :  $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_n$  بينما الصيغة الجزيئية للمونومر هي  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$  حيث يمثل  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$  هكسامثيلين داى أمين ويمثل  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  حامض الأديبيك . ومجموع ذرات الجزيئة من الأول والجزيئة من الثانى هو  $(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4)$  ويلاحظ هنا أن صيغة البوليمر يحتوى على عدد من الذرات أقل من ذرات المونومرات المتحدة . ويرجع السبب الى فقدان جزيئة من الماء عند اتحاد كل جزيئة من حامض الاديبيك مع جزيئة من هكسا مثيلين داى أمين كما فى المعادلة أعلاه .

التصنيف الحديث للبوليمرات أو التصنيف المبني على ميكانيكية نمو السلسلة البوليمرية

### Classification based on the mechanism of chain growth

يأخذ هذا النوع من التصنيف للبوليمرات بعين الاعتبار الصفات الفيزيائية والطبيعية للبوليمر الناتج وخاصة الوزن الجزيئى للبوليمر الذى تعتمد عليه معظم الصفات الميكانيكية والفيزيائية للبوليمرات.

إن طبيعة البوليمر الناتج إذن تعتمد كليا على ميكانيكية تفاعلات البلمرة والخطوات التى تتم بها عملية بناء السلسلة البوليمرية ، لذا فإن صفات

البوليمر الناتج تعتمد على ميكانيكية نمو السلسلة Chain growth mechanism وهذا التصنيف يقسم عمليات البلمرة الى نوعين :

أ- البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً Chain growth polymerization

ب- البلمرة ذات النمو الخطوى Step growth polymerization

### البلمرة ذات النمو المتسلسل Chain growth polymerization

يمتاز هذا النوع من البلمرة بأن العملية تبدأ بالخطوة الأولى المسماة بخطوة البدء Initiation حيث فيها يتكون المركز الفعال الأولى Active center القابل للنمو والاتحاد بمونومير ثانى وثالث وهكذا فإن المركز الفعال المتكون يكون نشيطا بحيث ينمو بسرعة هائلة جدا حال تكوينه مؤديا الى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة عالية فى الوزن الجزيئى . تمتاز هذه التفاعلات بصورة عامة بأنها تتم بثلاث خطوات أساسية هي :

1- البدء Initiation

2- التكاثر Propagation

3- الانتهاء Termination

وتكون الخطوات هذه مختلفة فى السرعة وفى الميكانيكية كما أن سرعة خطوة التكاثر propagation تكون أكبر من سرعة الخطوات الأخرى الأمر الذى يؤدي الى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة فى وقت قصير جدا .

### ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفايثيل بواسطة الجذور الحرة

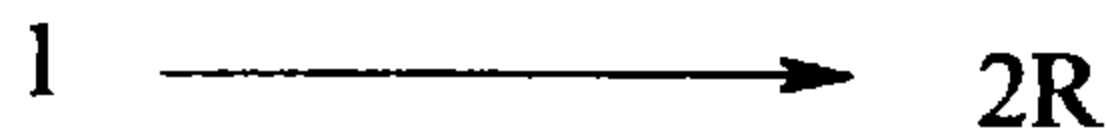
### Mechanism of free radical polymerization of vinyl monomers

لكي نستطيع توضيح هذه الميكانيكية نأخذ مونومير صيغته الجزيئية  $(CH_2 = CH_x)$  حيث  $x$  قد تكون  $-H$  أو  $-R$  أو  $-CH=CH_2$  أو  $-Cl$  أو  $OH \dots$  أو الخ

تبدأ عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة بوجود بعض المواد البادئة للتفاعل تسمى (البادئات Initiators) وتكون مصدرا لتوليد الجذور الحرة داخل اناء التفاعل ولأجل السهولة يرمز للبادئ بالحرف (I) تتكون الخطوات الثلاث لتفاعل البلمرة بالجذور الحرة كما يأتي :

### 1- مرحلة البدء Initiation step :

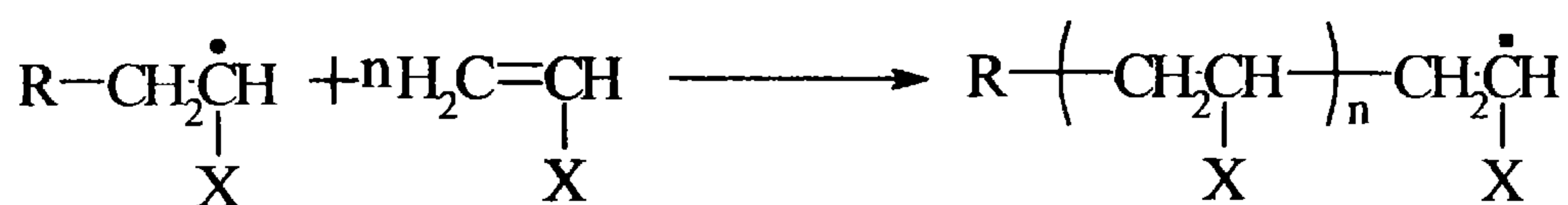
وتتضمن تفكك البادئ I مكونا جذورا حرة Free radicals ثم اضافة هذه الجذور الحرة الى جزئيات المونومير مكونة مراكز فعالة (جذور حرة جديدة) :-



جذر حر (جذر حر جديد)  
مركز فعال (Active center)

### 2- مرحلة التكاثر Propagation step :

وتتضمن هذه المرحلة نمو المركز الفعال وذلك باضافته الى الرابطة المزدوجة مونومرات أخرى كما يأتي :

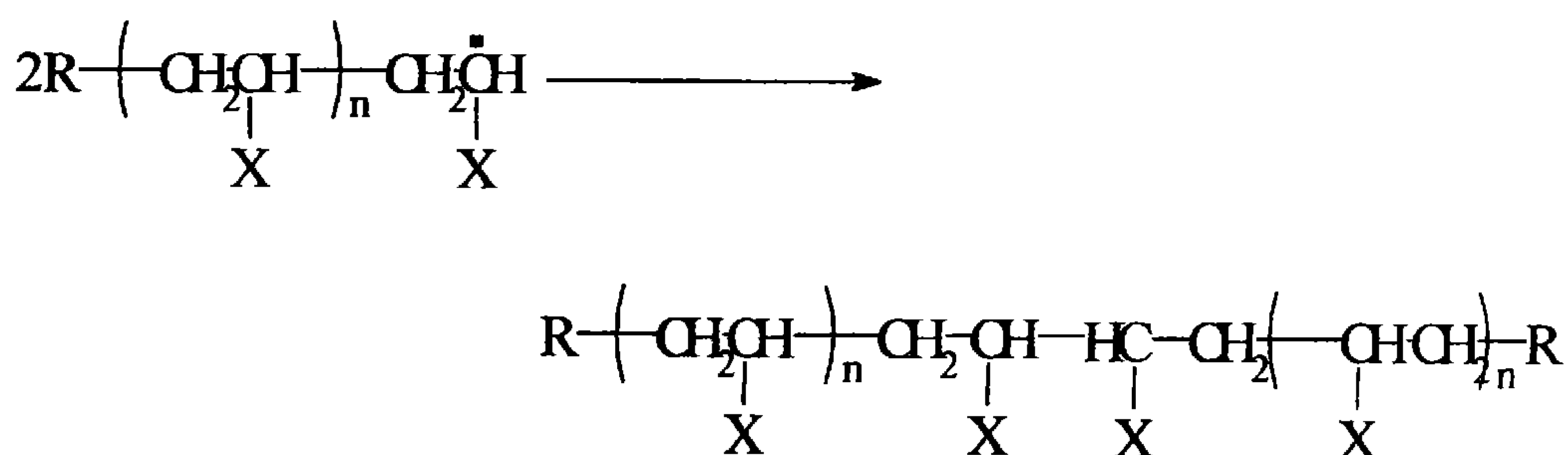


السلسلة البوليمرية النامية

### 3- مرحلة الانتهاء Termination step :

وتتضمن هذه المرحلة اختفاء المراكز الفعالة على السلسلة النامية وانتهائها . وتتم عملية الانتهاء بواسطة تفاعلات مختلفة تسمى بتفاعلات الانتهاء Termination reaction وأهمها ما يلي :

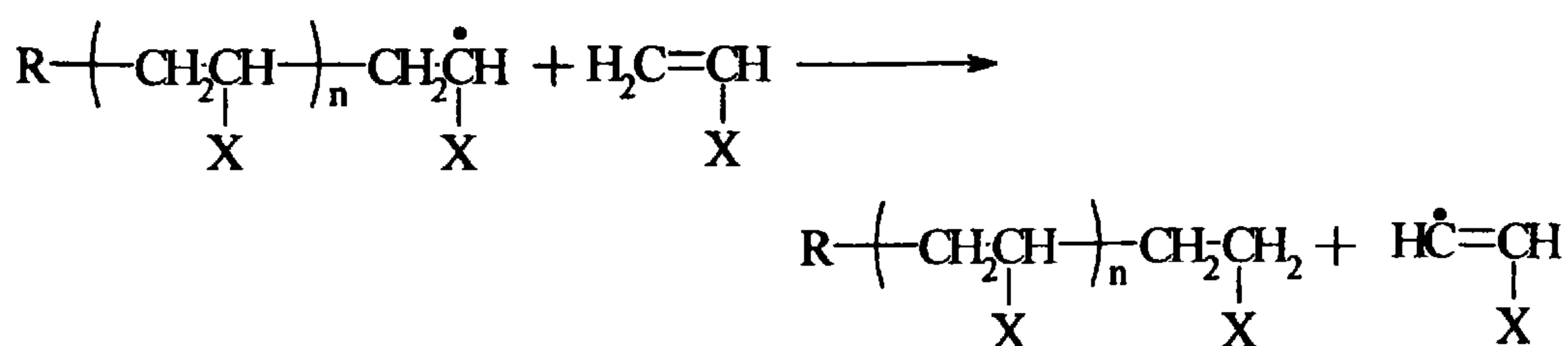
أ- تفاعلات الانتهاء بواسطة ازدواج الجذور الحرة Coupling reaction



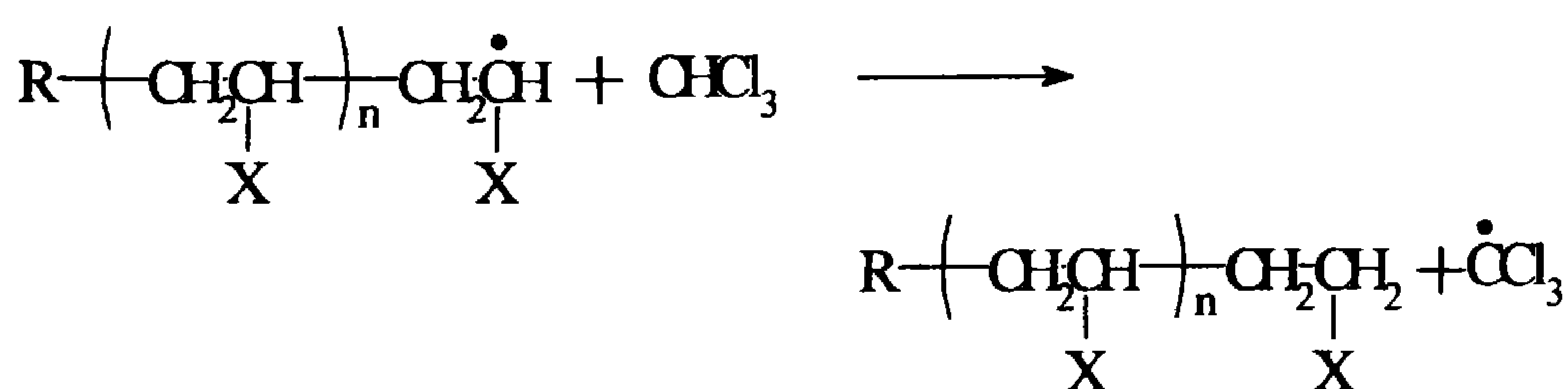
ب- تفاعلات الانتهاء نتيجة لانتقال السلسلة النامية Chain transference :

وقد يتم انتقال السلسلة النامية الى المونومير أو الى المذيب أو الى السلسلة البوليمرية نفسها كما مبين في التفاعلات التالية :





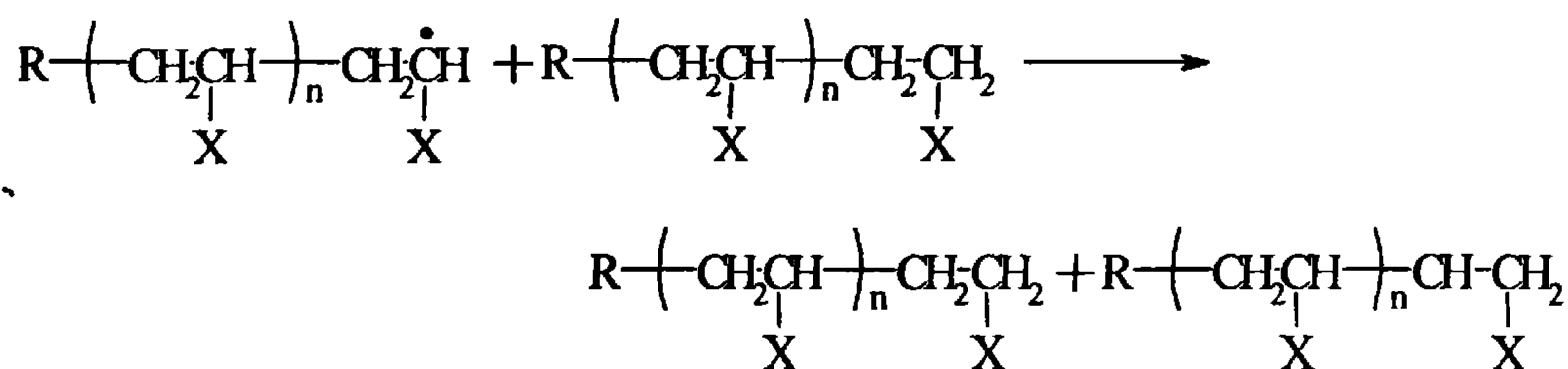
انتقال السلسلة النامية الى المونومير



### انتقال السلسلة النامية الى المذيب Chain transference to solvent

ويمكن انتقال السلسلة البوليمرية الى البادئ حيث تتحد السلسلة البوليمرية النامية مع الجذر الحر للبادئ. يسمى هذا النوع من الانتهاء (بالانتهاء الاولى للجذر الحر Primary radical termination)

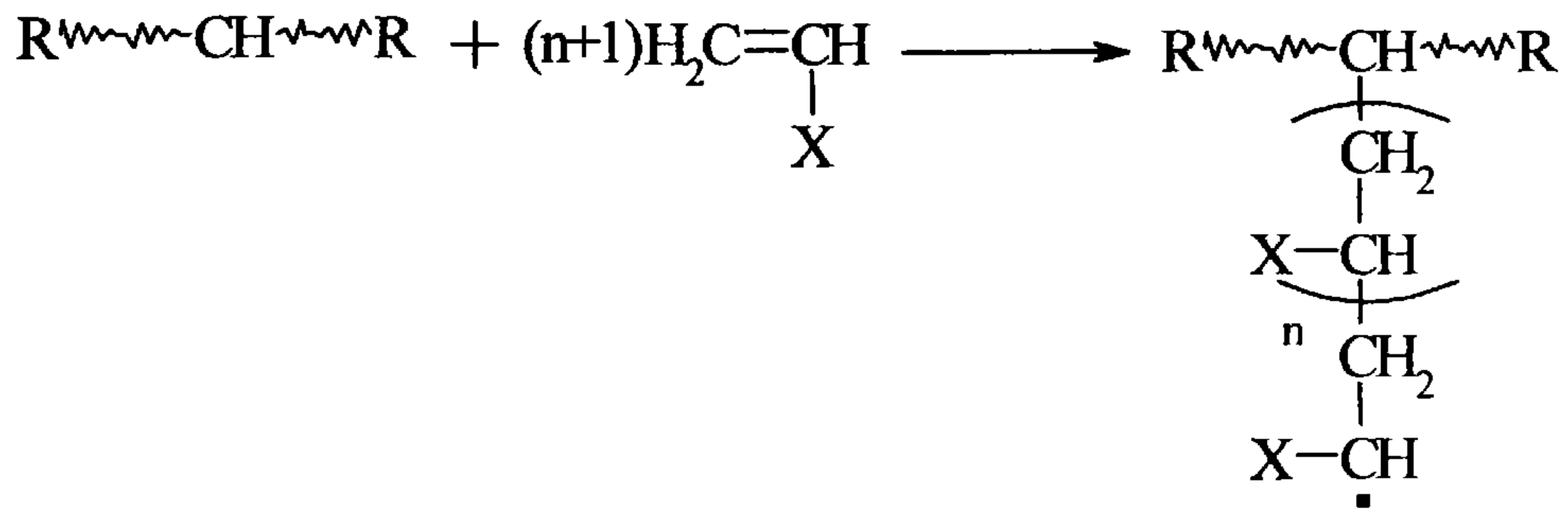
تزيد سرعة تفاعل الانتهاء بهذه الطريقة بزيادة تركيز البادئ وبخفض درجة حرارة البلمرة .



## انتقال السلسلة النامية الى جزيئات بوليمرية منتهية

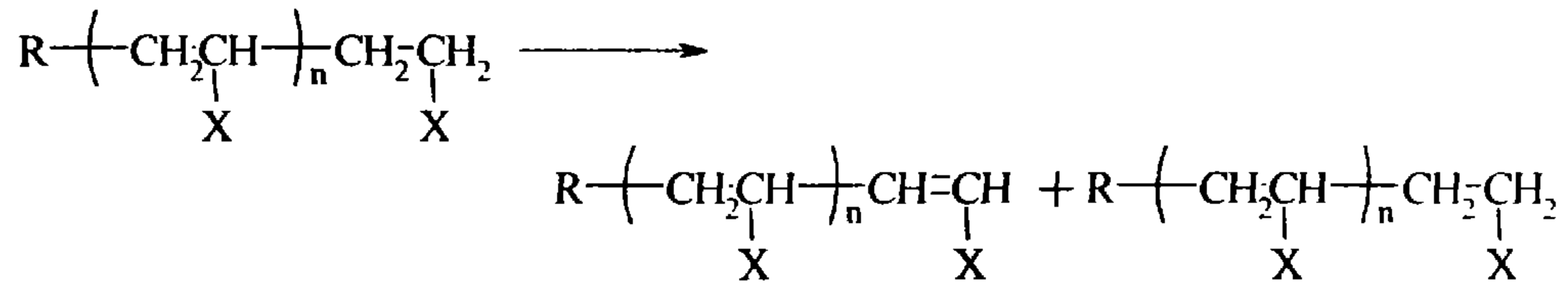
### Chain transference to polymer molecules

ويحدث أحيانا أن يكون انتقال السلسلة الى نفسها ، كما فى البولى اثيلين ومن الجدير بالذكر أن المركز الفعال الجديد المتكون من جزيئة البوليمر قادر على النمو باضافة مزيد من المونوميرات مكونا جزيئة بوليمرية متفرعة .



### ج- تفاعلات الانتهاء بواسطة تفاعلات الاضمحلال Disproportionation

وهنا تشترك سلسلتان ناميتان فى هذه التفاعلات فتتحول احدهما الى سلسلة منتهية برابطة مزدوجة والاخرى تتحول الى سلسلة بوليمرية مشبعة غير قادرة على النمو كما مبين أدناه :



### د- تفاعلات الانتهاء الناتجة عن اضافة عوامل خاصة تنهى السلاسل النامية

: (Terminating agents)

هنالك أنواعا مختلفة من هذه العوامل التي بإمكانها أن توقف تفاعلات التكاثر أو تقلل من سرعتها ، وذلك بتفاعلها مع المراكز الفعالة النامية Growing active centre وتسمى هذه العوامل ب (العوامل المانعة Inhibiting agents) أو الموانع Inhibitor وهناك مواد أخرى تسمى بالعوامل المؤخرة لتفاعلات النمو Retarding agents أو المعوقات Retardants . والاختلاف بين هذين النوعين هو في مدى تأثيرهما على تفاعلات النمو ، فالنوع الأول أى الموانع بإمكانها أن تتفاعل مع السلاسل النامية وتوقف تفاعلات التكاثر توقفا تاما.

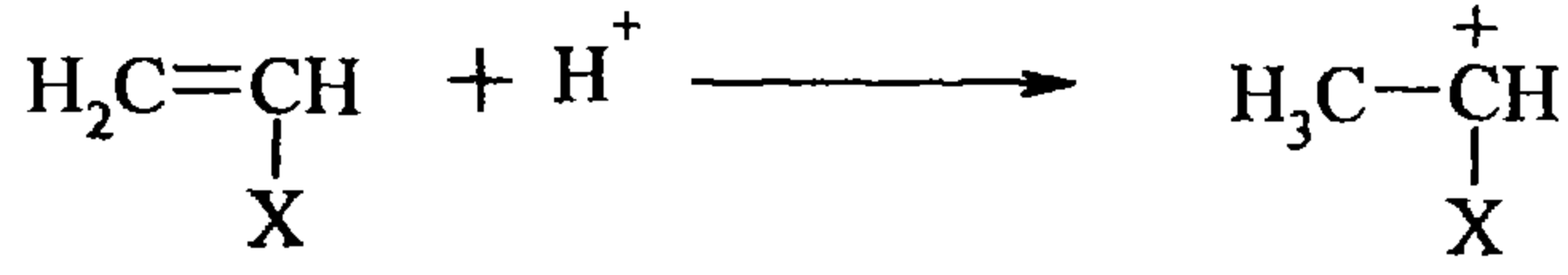
### ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفينيل بواسطة تكوين الايونات الموجبة (كاتايونية) Cationic polymerization of vinyl monomers

يمكن توضيح ميكانيكية بلمرة مونومرات الفينيل باستعمال مونومير ذو تركيب كيميائى :  $(CH_2=CHX)$  وذلك عندما تكون X مجموعة واهبة للإلكترونات Electron donating group مثل  $-OH$  ،  $-CH_3$  ،  $-C_6H_5$  ،  $-OR$  أو غيرها وتتضمن هذه الميكانيكية ثلاث مراحل أساسية مشابهة لما ذكرنا فى ميكانيكية البلمرة بالجذور الحرة وهذه الخطوات هى :

#### 1. مرحلة البدء Initiation :

وتتضمن هذه المرحلة ارتباط جزيئة البادئ Initiator بالمونومير وتكوين مركز فعال بهيئة أيون موجب (كاتيون Cation) ، لذلك فإن البادئ يكون عادة حامض برونستد Bronsted acid أو حامض لويس Lewis acid. ولو فرضنا أن البادئ هو أيون الهيدروجين الآتى من حامض بروتونى مثل HCl أو حامض  $H_2SO_4$  فإن مرحلة البدء تكون كما يأتى :

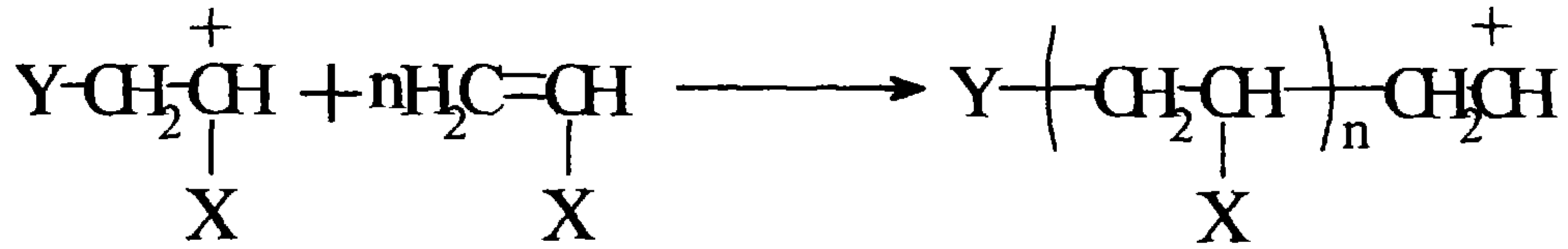
مرحلة البدء :



مركز فعال Active center

2. مرحلة التكاثر أو الانتشار : propagation step

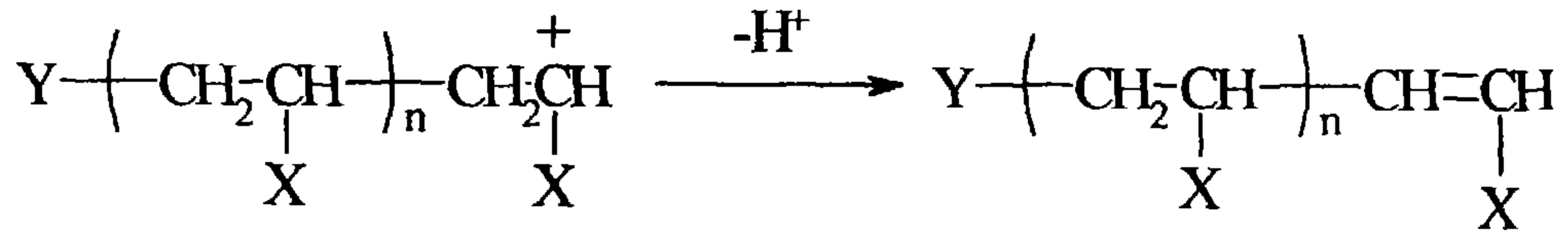
وتتلخص هذه المرحلة بإضافة مزيد من المونومر الى المراكز الفعالة وتكون هذه الخطوة سريعة جدا:



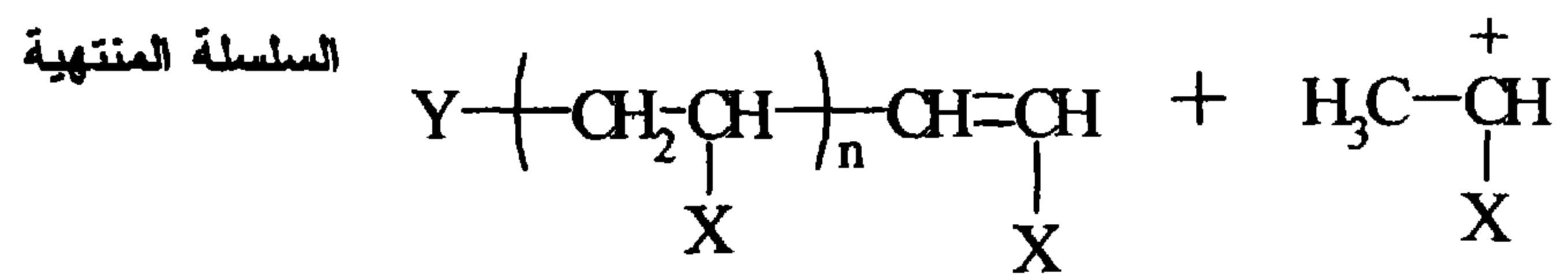
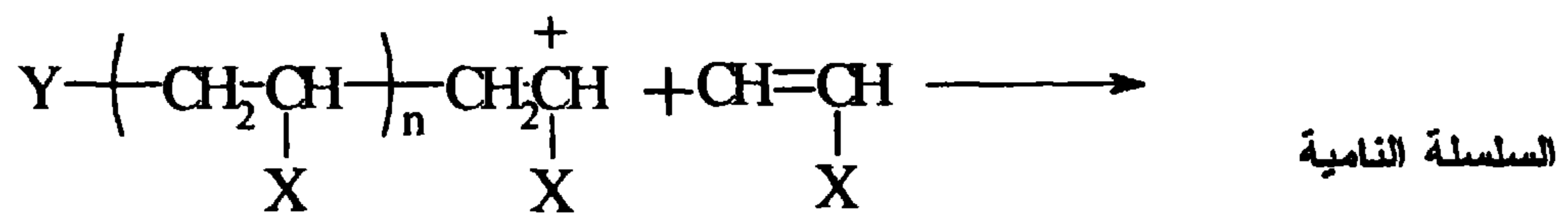
سلسلة بوليمرية نامية

3. مرحلة الانتهاء Termination :

تحدث تفاعلات الانتهاء بفقدان بروتون وتكوين سلسلة بوليمرية منتهية برابطة مزدوجة كما يأتي:-



وقد تنتهي فعالية السلسلة النامية من خلال تفاعلات انتقال السلسلة Chain transfeere وذلك عن طريق انتقال بروتون من السلسلة النامية الى جزيئة مونومير كما في المعادلة الآتية :



وتنتهى هذه السلسلة الموجبة عند إضافة أيون سالب قابل للاتحاد  
بالأيون الموجب .

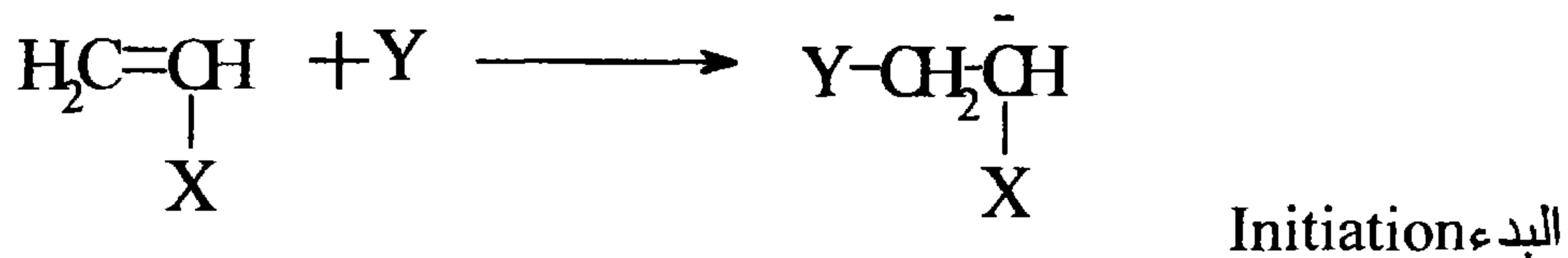
## ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفاينيل بواسطة تكوين الأيونات السالبة

### Anionic polymerization of vinyl monomers

إن مونوميرات الفاينيل التي يمكن بلمرتها بهذه الطريقة هي المونوميرات المحتوية على مجموعة ساحبة للإلكترونات Electron withdrawing ففي حالة استخدام مونومير ذو التركيب الآتي :  $\text{CH}_2=\text{CH}$  ، يجب أن تكون المجموعة X ساحبة للإلكترونات مثلا CN أو  $\text{CH}=\text{CH}_2$  أو  $\text{C}_6\text{H}_5$  أو Cl . والمراحل الأساسية لهذه الميكانيكية هي كما يلي:

#### 1. مرحلة البدء Initiation :

وهي بإضافة البادئ الى جزيئات المونومير وتكوين مراكز فعالة سالبة الشحنة (أنايونية) . يكون البادئ من نوع قواعد لويس Lewis base أي لها مزدوج الكتروني غير مشترك في تكوين رابطة ، أو أن القاعدة تحمل شحنة سالبة مثل أيون  $\text{OH}^-$  كما في المعادلات الآتية :

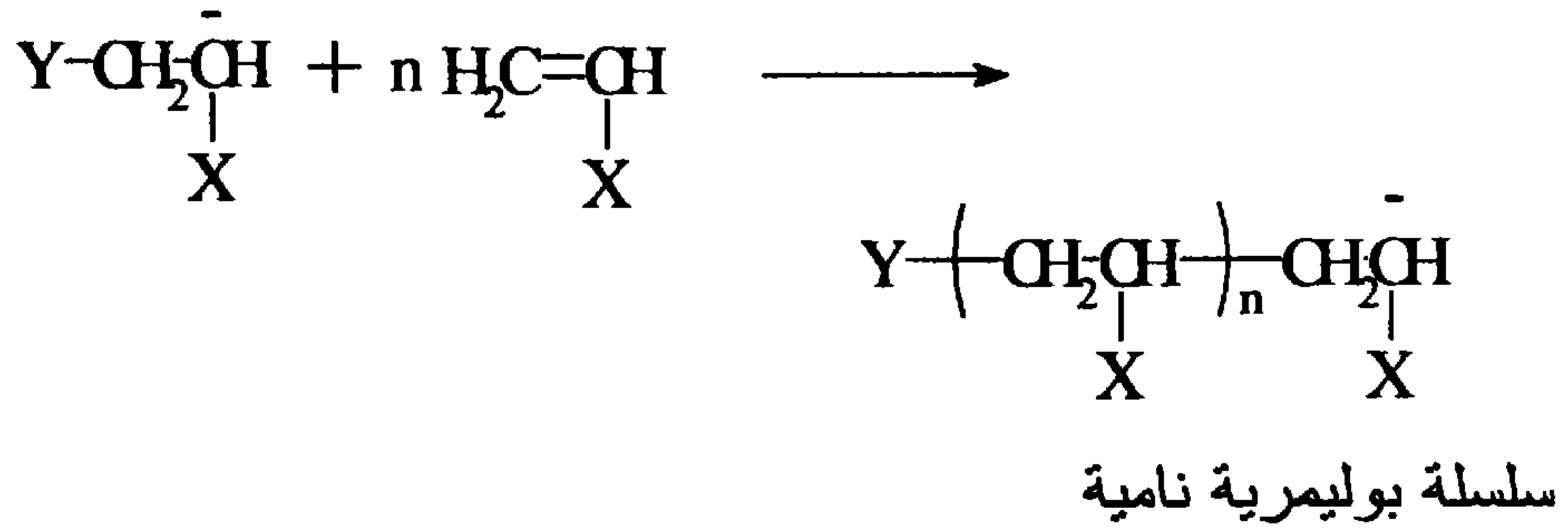


مركز فعال

حيث يمثل  $\text{Y}^-$  قاعدة ما تحمل شحنة سالبة

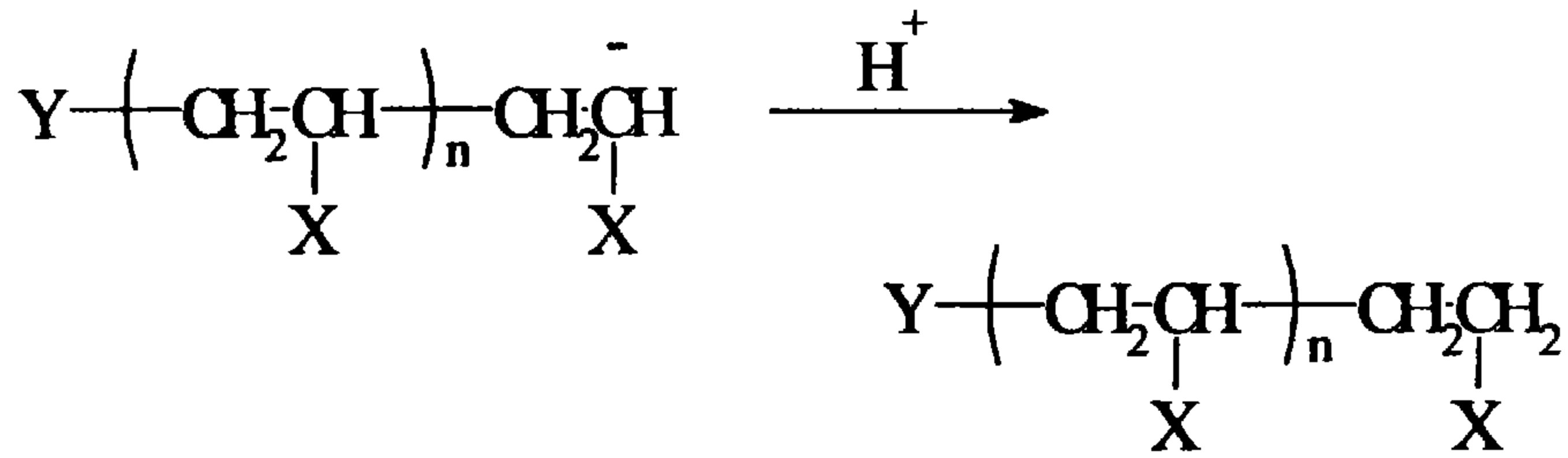
#### 2. مرحلة التكاثر أو الانتشار Propagation step



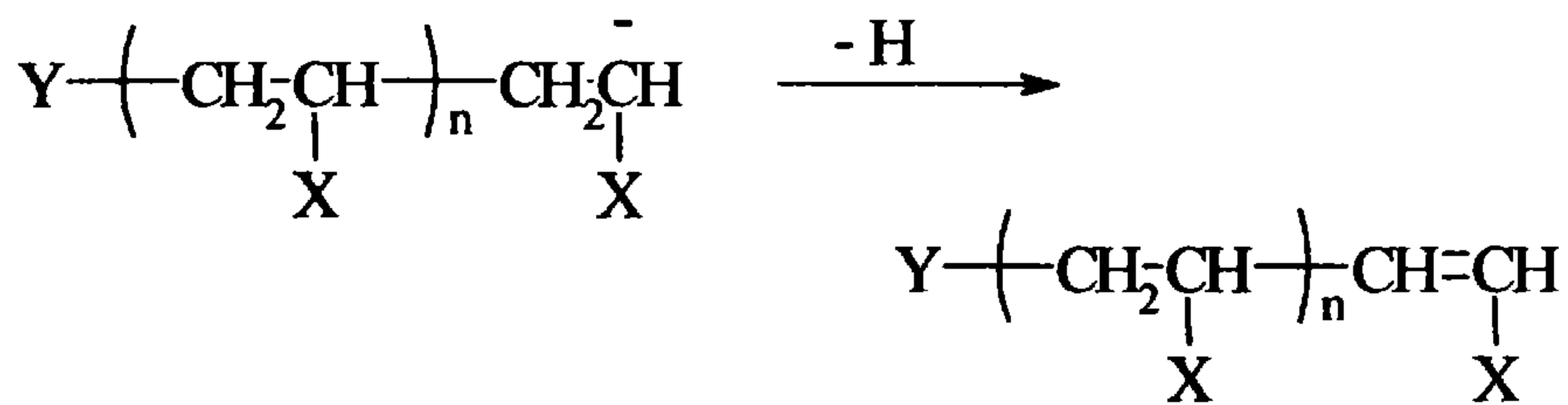


### 3. مرحلة الانتهاء Termination step :

تتم مرحلة الانتهاء في هذا النوع من البلمرة بانتقال بروتون من وسط التفاعل الى السلسلة البوليمرية النامية :



أو قد يحدث أحيانا أن تفقد السلسلة النامية أيون هيدريد  $\text{H}^-$  مكونة رابطة مزدوجة كما في المعادلة الآتية :



ميكانيكية البلمرة التناسقية أو المنتظمة فراغيا

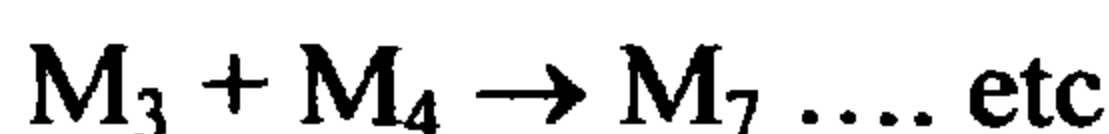
Coordination polymerization or stereoregular polymerization

إن ميكانيكية هذه البلمرة لا تزال غير معروفة على وجه الدقة فيما إذا كانت أيونية أو بواسطة الجذور الحرة . ولكن المعروف هو ان البلمرة تتم على سطح العامل الحافز الذي يكون عادة من النوع غير المتجانس Heterogenous catalyst ، وتتم بخطوة واحدة غير أيونية ، ويسمى هذا النوع من الميكانيكية بالميكانيكية المنسجمة Conserted mechanism ويمتاز هذا النوع من البلمرة بتكوين بوليمر خيطي قليل التفرع ومنتظم من حيث التوزيع الفراغي للمجاميع الكيميائية حول السلسلة البوليمرية هذا إضافة الى أن البلمرة التناسقية هذه تتم في درجات حرارة منخفضة.

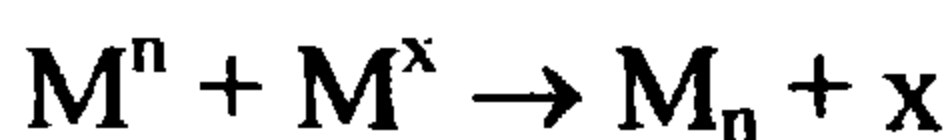
### البلمرة ذات النمو الخطوي Step-Growth polymerization

في هذا النوع من البلمرة لا يوجد مركز فعال Active center كما هو الحال في البلمرة ذات النمو المتسلسل ، بل إن كل جزيئة مونومرية بإمكانها أن تتفاعل مع غيرها ، فترتبط جزيئتان لتكوين جزيئة مضاعفة (الثنائي مير) Dimer وقد يرتبط الثنائي مير مع مونومير ثالث لتكوين جزيئة ثلاثية (الثلاثي مير) Trimer وهكذا كما مبين في المخطط الآتي:-



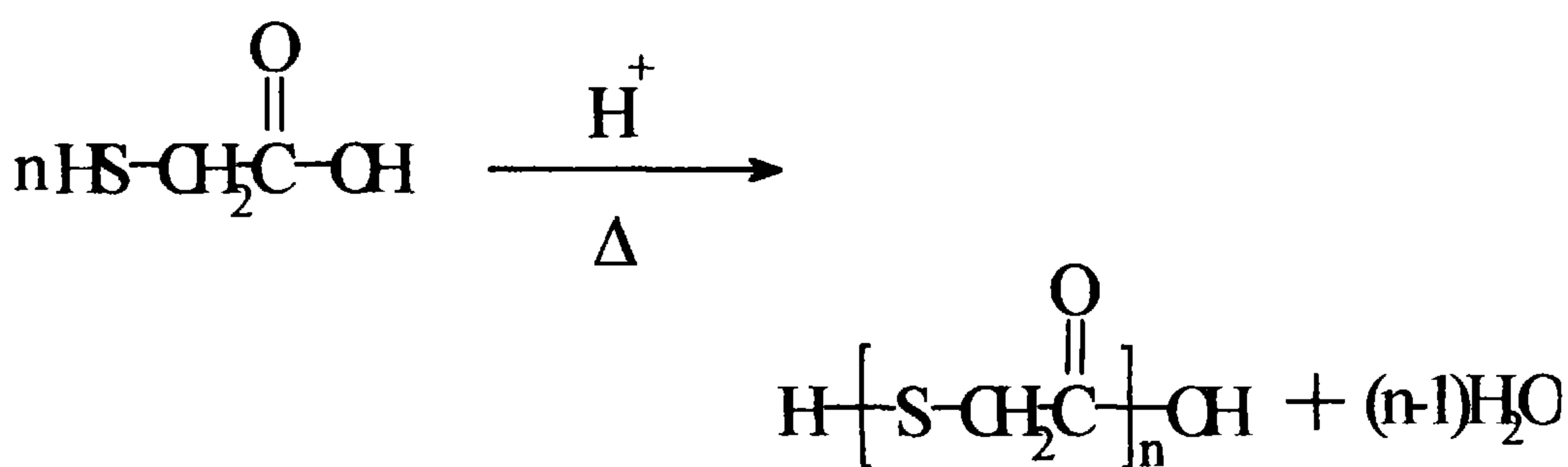


سباعى مير



بوليمر

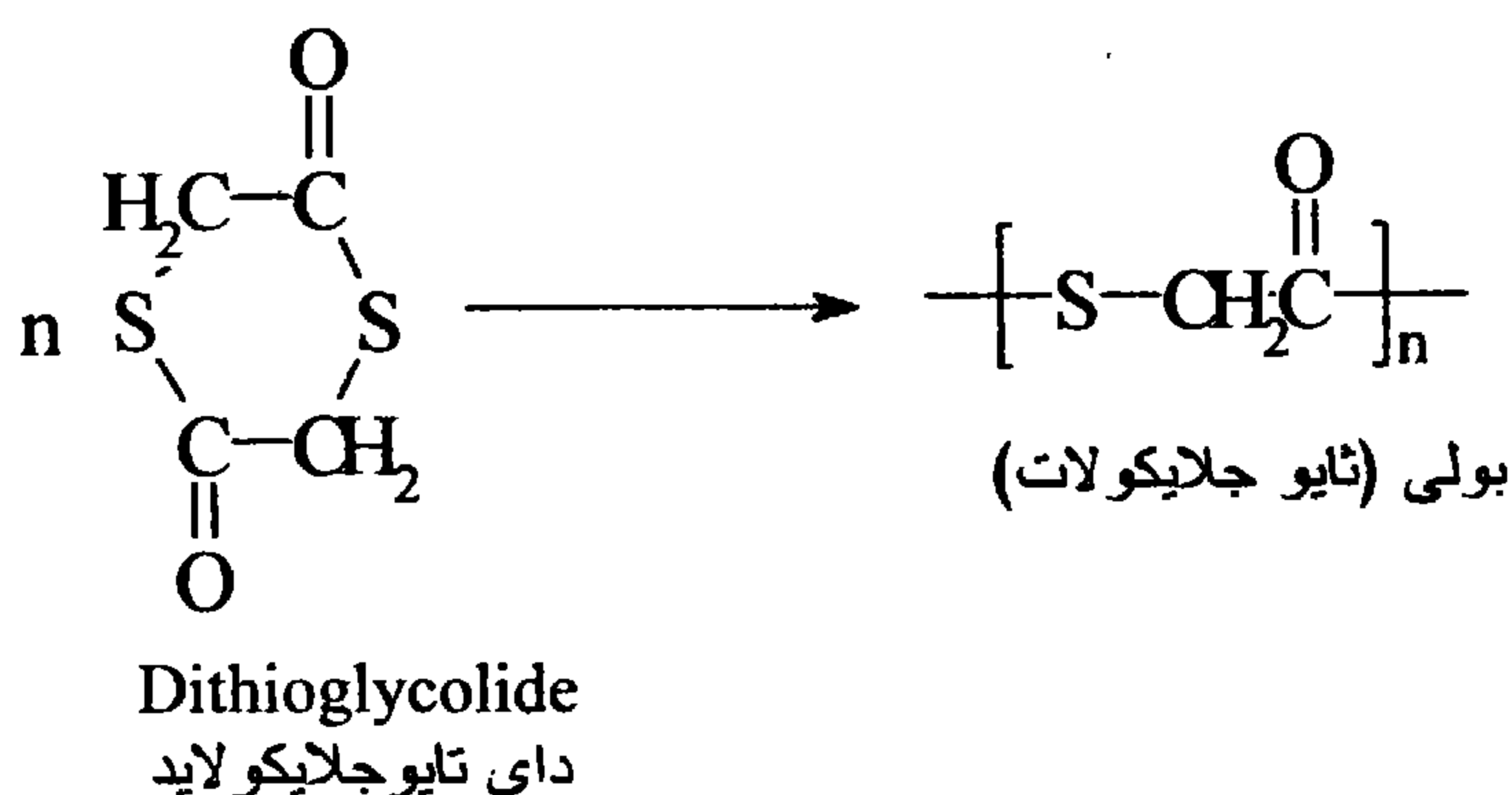
وتكون هذه التفاعلات بطيئة نسبيا ويمتاز هذا النوع من التفاعلات بأن سرعة تفاعل مونومير مع مونومير آخر تكون مساوية لسرعة تفاعل المونومير مع السلسلة البوليمرية المنتهية بالمجموعة الدالة Functional Group ، وهذا يؤدي الى تكون عدد كبير من السلاسل البوليمرية المتباينة فى أطوالها . بمعنى آخر أن السلاسل البوليمرية الطويلة لا تتكون الا فى المراحل الأخيرة من التفاعل . وهناك عددا كبيرا من البوليمرات يمكن أن تحضر باستخدام كلتا طريقتى البلمرة أى طريقة البلمرة الخطوية أو طريقة النمو المتسلسل فمثلا يمكن تحضير بولى (ثايوجلايكولات) poly (thioglycolate) حسب ميكانيكية النمو الخطوى وذلك باستعمال حامض الثايوجلايكوليك كمونومر كما فى المعادلة الآتية:



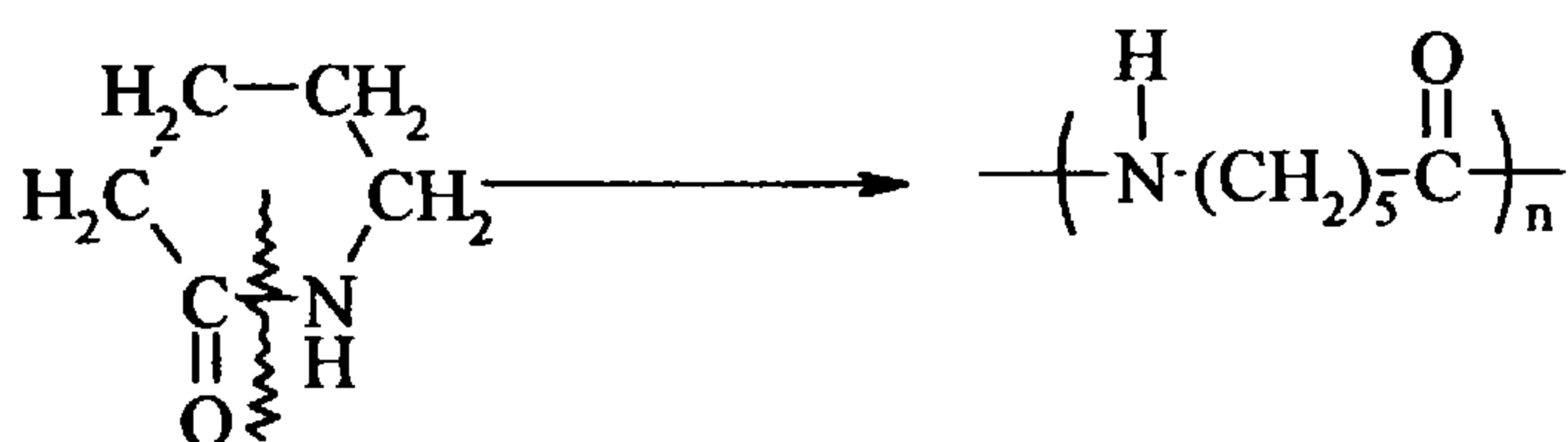
Thioglycolic acid  
حامض الثايوجلايكوليك

Poly(thioglycolate)  
بولى (ثايوجلايكولات)

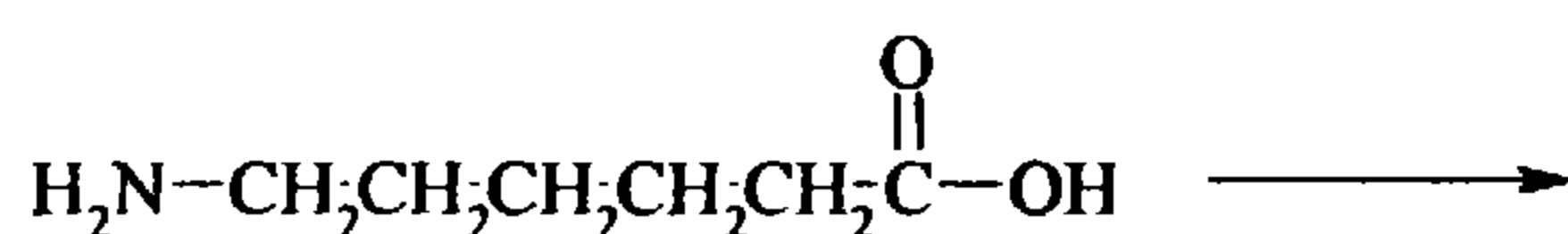
كما ويحضر نفس البوليمر حسب ميكانيكية النمو المتسلسل Chain growth وذلك ببلمرة المونومر ثنائى ثايوكلايكولايد عن طريق فتح الحلقة السداسية كما يأتى :



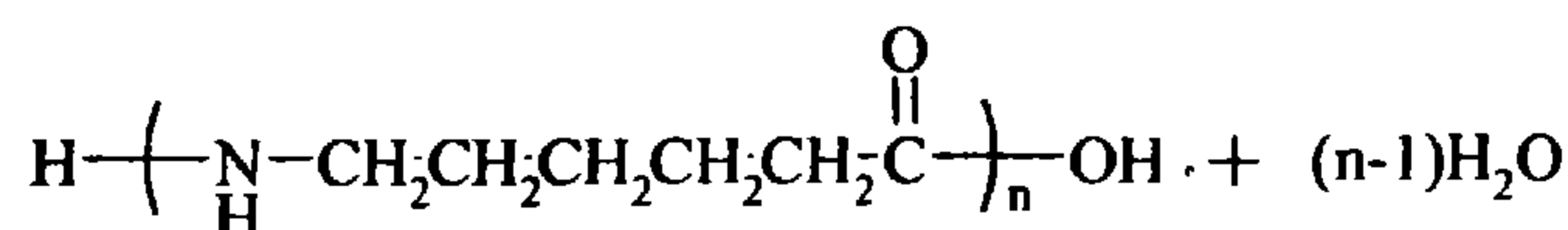
إن النايلون 6 يعد من البوليمرات المشهورة ، ويمكن تحضيره من الكابرولاكتام Caprolactam ود-أمينوحامض الكبرويك δ-aminocaproic acid كما مبين فى التفاعلين الآتيين :



نايلون 6- (Nylon - 6)



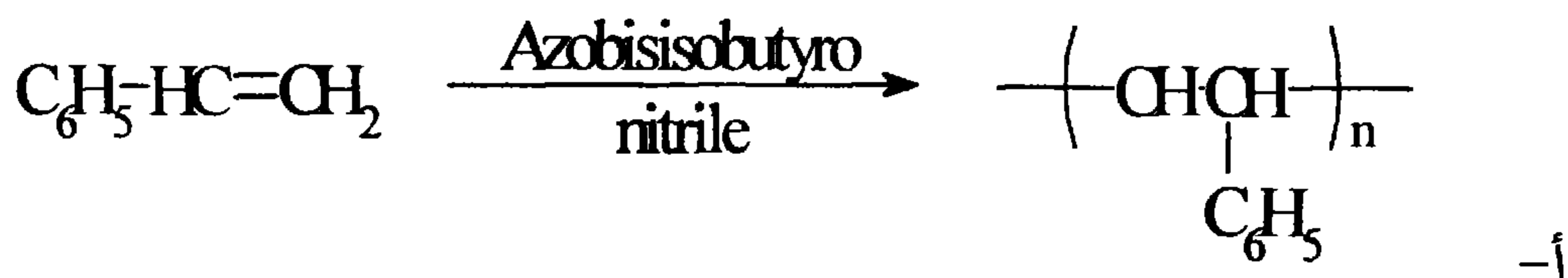
δ-aminocaproic acid

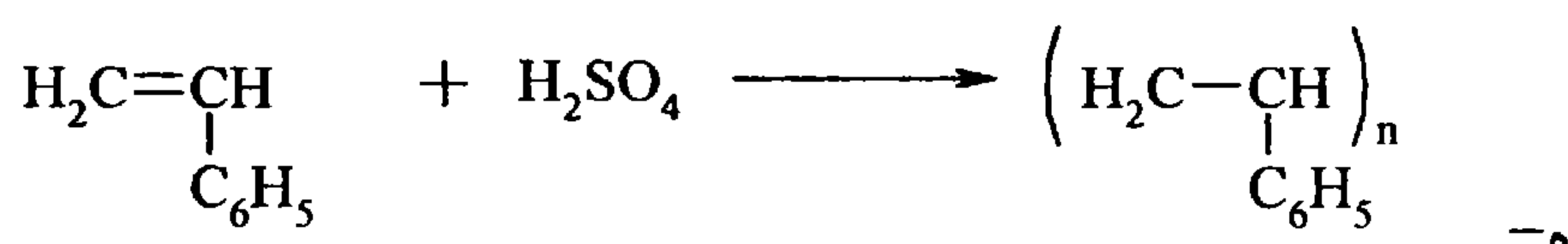
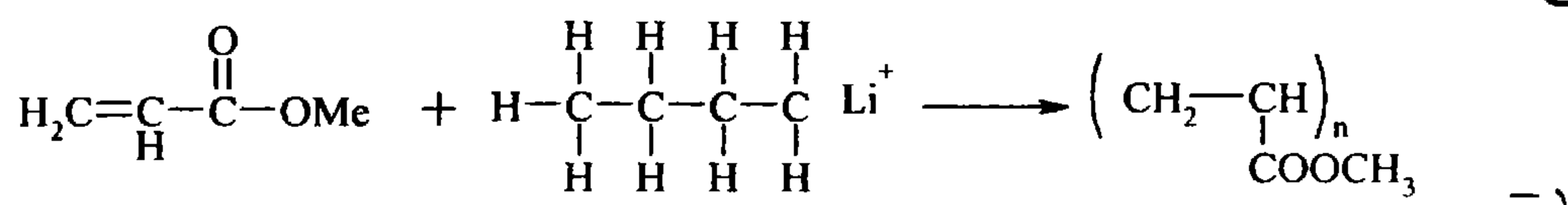
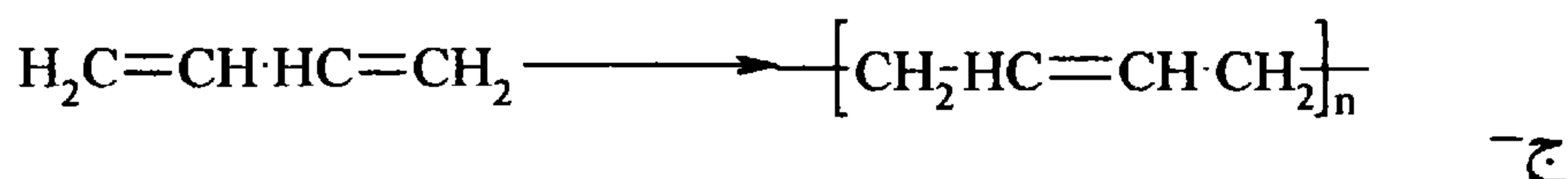
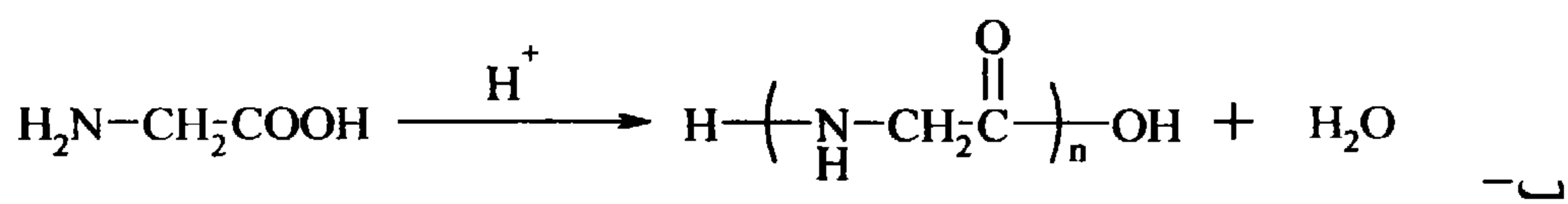


نايلون 6- (Nylon - 6)

## الأسئلة

1. عرف كلا مما يأتي مع مثال:  
البوليمرات غير العضوية البحتة - البوليمرات الطبيعية - البوليمرات المتشابكة - البوليمر الخطي .
2. ما هي الأهمية الصناعية للبوليمرات الآتية :  
راتنج الفينول فورمالدهيد - بولي اكريلونايتريل - البولي ايثلين - بولي فاينيل كلورايد
3. كيف تفسر :  
أ- فعالية البنزوكينون كمادة مانعة للبلمرة التي تتم بطريقة الجذور الحرة.  
ب- فعالية الفينولات المعوضة بمجاميع الكيل كمواد مانعة للبلمرة.
4. اكتب الفروق الموجودة بين البلمرة الخطوية والبلمرة المتسلسلة بشكل جدول
5. اكتب ميكانيكية مقبولة لتفاعلات البلمرة الآتية بشكل مفصل :





6. حضر النايلون 6 بميكانيكية الخطوات وكذلك بميكانيكية البلمرة المتسلسلة مع كتابة المعادلات التفصيلية اللازمة .

7. ضع خطأ تحت البوليمرات التكتيفية وخطين تحت البوليمرات الإضافية وثلاثة خطوط تحت البوليمرات التي تخضع الى الصنفين في آن واحد ، اكتب الصيغة الجزيئية لكل بوليمر :

بولي (بروبيلين) (poly (propylene) ، بولي (اثيلين) (poly(ethylene) ،  
 نايلون 6- ، بولي (ستايرين) ، بولي (فيرفثات الاثيلين) ، بولي (أوكسيد  
 الاثيلين) (poly (ethylene oxide) ، بولي (اسيتالدهيد) ، بولي (كايرو  
 لاكتام) (poly (caprolactam) ، بولي سايلوكسان (poly(siloxane) ،  
 بولي (اكريلونايتريل) (poly(acrylnitrile) ، بولي (هبتامثيلين) (أديب  
 أميد) (poly (heptamethylene adipamide) ، بولي (مثيل ميتاكريلات)



poly (p- (أرا زاييلينيلين) بولى ، poly (methylnetha crylate)  
xylenylene) ، بولى (تيترا فلورواثيلين) poly (Tetra fluoro  
ethylene) ، بولى (جلايكول الاثيلين) poly (ethylene glycol) ، بولى  
(أوكسيد الفينيلين) poly (p-phenylene oxide) ، بولى (ايزوبرين) ،  
بولى 1،4-بيوتادايين poly(1,4-butadiene) ، بولى (خلات الفاينيل) ،  
بولى (كحول الفاينيل) poly (vinyl alcohol).

8. من البوليمرات المذكورة فى السؤال السابق ما يمكن تحضيرها  
بواسطة التفاعلات التى تصنف ضمن ميكانيكية النمو المتسلسل ومنها  
ما تصنف ضمن ميكانيكية النمو الخطوى اكتب المعادلات الخاصة  
بتحضير كل بوليمر .

9. نظم جدول مقارنة بين البوليمرات التكتيكية وبوليمرات الاضافة من  
حيث :

أ- الوحدة التركيبية المتكررة .

ب- نمو السلسلة البوليمرية

ج- سرعة تفاعل البلمرة

د- تغير الوزن الجزيئى

10. كيف تختلف مرحلة الانتهاء فى البلمرة الانايونية عما هى عليه فى  
البلمرة الكاتايونية .



## الباب الثالث

**عمليات البلمرة وظروفها  
والوزن الجزيئي للبولىمرات**



## الباب الثالث

### عمليات البلمرة وظروفها والوزن الجزيئي للبوليمرات

### Polymerization And Polymerization Conditions and Molecular Weights of Polymers

يمكن تقسيم طرق وظروف البلمرة إلى نوعين رئيسيين هما :  
البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization والبلمرة غير المتجانسة  
Heterogeneous Polymerization .

#### البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization

تتم هذه البلمرة عادة في وسط متجانس واحد كالمحاليل أو الصلب أو الغاز ، والطورين الأخيرين يعتبران ذو أهمية محدودة على النطاق الصناعي. وتشتمل البلمرة المتجانسة على تقنيتين Techniques أساسيتين هما : بلمرة الكتلة وبلمرة المحاليل .

#### بلمرة الكتلة Bulk Polymerization

تتلخص هذه العملية بتسخين المونومير الذي يكون عادة بهيئة سائل بوجود كميات ضئيلة من العوامل البادئة Initiators ، ثم يسخن المونومير

إلى درجة حرارة معينة وذلك بوضع المزيج فى حمام مثبت لدرجة الحرارة إلى أن تحدث البلمرة بالسرعة المطلوبة ، فيتحول المونومير إلى بوليمر. إن بلمرة الكتلة ثلاث المونوميرات التى تكون بوليمراتها ذائبة فى مونومراتها كما هو الحال فى تحضير البولي ستايرين والبولي (مثيل ميثا اكريلات) وغيرهما ، من أمثلة ذلك هو تحضير بولي (كلوريد الفايثيل) وبولي (كلوريد الفايثيلين) وبولي (اكلونتريل) وبولي (كلوروزاي فلورو اثيلين) حيث أنها جميعاً لا تذوب فى مونومراتها .

أن بلمرة الكتلة ملائمة لتحضير البوليمرات التكثيفية أكثر من البوليمرات ذات النمو المتسلسل وذلك لأن تفاعلات الإضافة بصورة عامة تمتاز بتحرير حرارة شديدة Exothermic أكثر من تفاعلات التكثيف Condensation reactions ، وبالتالي فإن عملية التبريد تكون أكثر سهولة فى البوليمرات التكثيفية .

### بلمرة المحاليل Solution Polymerization

إن هذه الطريقة مناسبة لبلمرة مونوميرات الفايثيل وذلك لسهولة التبريد وانتقال الحرارة المتولدة فى مزيج البلمرة إلى الوسط المبرد Cooling medium ، كما أن البوليمر المتكون من عملية البلمرة يذوب فى المذيب ويكون المحلول الناتج ذو لزوجة متوسطة تسمح بالتحريك وسهل التبريد ، وتعد هذه الطريقة مفضلة عندما يراد تحضير البوليمرات بشكل محاليل حيث لا حاجة للتخلص من المذيب مثال ذلك بعض البوليمرات المستخدمة فى صناعة الأصباغ واللواصق Adhesives ومواد الطلاء Coatings أو إضافات للأصباغ Dye additives ، أو استعمال محاليل البوليمرات لتحويلها إلى بوليمرات أخرى ، مثال ذلك محلول البولي (خلات الفايثيل) poly (vinyl



acetate) الذي يمكن تحويله إلى بولي (كحول الفايثيل) poly (vinyl alcohol) .

يجب اختيار المذيب المناسب عند البلمرة في المحاليل بحيث لا يشترك المحلول في التفاعل ، ويكون رخيص الثمن وغير سام ، إضافة إلى ثباته الكيميائي واعتدال درجة غليانه . كما ويجب أن يكون مذيئاً مناسباً لكل من البوليمر والمونومير والبادئ (Initiator) .

### البلمرة غير المتجانسة Heterogeneous Polymerization

تتضمن هذه البلمرة وجود أكثر من طور في وسط البلمرة فقد يكون المونومير في حالة غازية ووسط البلمرة في الحالة السائلة والبوليمر المتكون قد يكون في الحالة الصلبة وتشمل هذه البلمرة على تقنيات عدة أهمها ما يأتي:

### البلمرة في العوالق Suspension Polymerization

يقصد بالبلمرة في العوالق ، البلمرة التي تجري في الوسط المائي . يكون فيها المونومير منتشراً في الوسط المائي على هيئة قطيرات صغيرة Dropleters وبذلك فإن المحلول المتكون لا يكون حقيقياً وإنما عالقاً Suspension . أما البوليمر المتكون فيكون بهيئة طور صلب غير ذائب في الوسط المائي . وفي هذا النوع من البلمرة يكون البادئ مذائباً في المونومر داخل القطيرة الواحدة ، فتسلك كل قطيرة مونومير وكأنها بلمرة كتلة مصغرة لوحدها.

إن البوليمر المتكون في هذا النوع من البلمرة يكون بهيئة حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح ، ثم

يتم غسلها بالماء لغرض التخلص من المواد المثبتة للعالق ، وبعد تجفيف الحبيبات البوليمرية تصبح ملائمة لتصنيع البوليمرات . وقد اتبعت هذه الطريقة في تحضير العديد من البلاستيكات وعلى نطاق تجاري منها البولي ستايرين ، وبولي (مثيل ميثا اكريلات) ، وبولي (كلوريد الفايثيل) ، وبولي (كلوريد الفايثيليدين) Poly (vinylidene chloride) وبولي (اكريلونتريل) Poly(acrylonitrile).

### البلمرة في المستحلبات Emulsion Polymerization

تشبه البلمرة في المستحلبات بلمرة العوالق من حيث سهولة تبريد مزيج التفاعل واستخدام الماء في الغالب كوسط للانتشار Dispersion medium ، إلا أنها تختلف كلياً عنها من حيث ميكانيكية البلمرة ومحتويات مزيج البلمرة . يتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الانتشاري كالماء ، والبادئ الذي يكون عادة من النوع الذائب في الماء ، مثال ذلك بيرسلفات الامونيوم Ammonium persulphate وبعض مركبات الأزو وغيرها ، ويحتوى الوسط المائي على مادة مستحلبة Emulsifying-agent وتكون عادة محلولاً صابونياً .

ووجد أن جزيئات المادة الصابونية ترتب نفسها على شكل جسيمات غروية صابونية Micelles مختلفة الحجم . وتكون نهايتها المحبة للماء Hydrophilic إلى الخارج ، ونهايتها الراضة للماء hydrophobic إلى الداخل . هنالك أنواعاً مختلفة من هذه المواد المستحلبة قد تكون أيونية مثل :

1- كبريتات الألكيل

2- كبريتات الأريل Alkyl aryl sulphate

وغيرها . ولهذه الطريقة أهمية خاصة إذ يمكن تحضير البوليمرات عند درجات حرارة عادة إلا أنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الأحماض Halides مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل أو مع المركبات الثنائية الأمين ، لتكوين البولي استرات والبولي اميدات على التوالي . تتم هذه البلمرة عادة بين مونوميرين يكونان بشكل محلولين مختلفين الواحد عن الآخر وغير قابلين للامتزاج Immiscible بسبب عدم امتزاج السائلين المستخدمين لإذابة المونوميرين كأن يكون أحدهما وسطاً مائياً والآخر مذيب عضوي ، فتتم البلمرة عادة عند ملتقى سطحي السائلين .

### البلمرة في الطور الغازي Gas phase polymerization

إن هذه الطريقة قليلة الاستخدام في البلمرة ، وتتلخص بامرار المونومر أو المونومر الغاز إلى غرفة التفاعل وتبدأ البلمرة بواسطة إمرار أشعة فوق البنفسجية فيتكون البوليمر حالاً مكوناً ضباباً لا يلبث أن يترسب . ويمكن استخدام الطريقة هذه لبلمرة المونومرات المحتوية على مجموعة الفايثيل مثل كلوريد الفايثيل أو الاثيلين .

### البلمرة الترسيبية Precipitation Polymerization

وهي حالة خاصة من حالات بلمرة المحاليل أو بلمرة الكتلة . إن البوليمر المتكون في هذه الطريقة يترسب لأنه لا يذوب في المونومر أو في المذيب . وعند ترسيب البوليمر يأخذ معه أحياناً بعض السلاسل المستمرة في النمو بعد الترسيب نظراً للاحتمال الضعيف لانتهائها وهي محاطة بسلاسل جزيئية بوليمرية قليلة الحركة . من الأمثلة المعروفة على هذه الطريقة بلمرة الستايرين في الكحولات والمثيل مثيلا اكريلات في الماء ، وتحدث هذه العملية

أثناء بلمرة الكتلة لكلوريد الفايثيل أو لكلوريد الفايثيلين حيث يترسب البوليمر الناتج بسبب عدم ذوبانه في المونومر .

## ثانياً : الوزن الجزيئي للبوليمرات

إن مفهوم الوزن الجزيئي في البوليمرات يختلف اختلافاً كبيراً عن الوزن الجزيئي للمركبات العضوية أو اللاعضوية ، وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتباين في أطوالها أي أنها سلاسل غير متجانسة من حيث الوزن الجزيئي ولهذا السبب يقصد بالوزن الجزيئي للبوليمرات عادة معدل الأوزان الجزيئية Average molecular weights وليس وزن جزيئي مطلق .

إن استخدام أجهزة مطياف الكتلة Mass-spectrometry تكون مناسبة فقط لتعيين الأوزان الجزيئية العالية جداً ، وأن قسماً من هذه الأجهزة قد لا تصلح لتعيين الأوزان الجزيئية التي تتطلب أن تكون المادة هذه متطايرة Volatile في درجات حرارية مناسبة وعليه فإن إستعمالها في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات قليل الأهمية ، نظراً لأن البوليمرات تكون عادة غير متطايرة . وتستخدم في تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات طرق وأجهزة عديدة مثل الازموميترات Osmometers والطرق العديدة المعتمدة على تشتت الضوء Light scattering ، وقياس اللزوجة Visometry ، والطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزي Ultracentrifugation . ويعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بدلالات مختلفة اعتماداً على خصائص بوليمرية معينة وعلى الطريقة المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر .

وتوجد الآن ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات ، وأبسطها وأكثرها تداولاً هو المعروف بالمعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر ويرمز

له بـ  $\bar{M}_n$  Number Average molecular weight ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل الجزيئية دون الاهتمام بأوزانها .

أما النوع الثاني من الأوزان الجزيئية للبوليمرات فتستند إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها ويسمى هذا النوع من الأوزان الجزيئية بالمعـدل الوزني للـوزن الجزيئي weight average molecular ويرمز له بـ  $M_v$  .

وهناك نوع ثالث من الوزن الجزيئي يعتمد على لزوجة محاليل البوليمر ولذا يسمى أحياناً بالمعدل اللزوجي للوزن الجزيئي Viscosity average molecular weight وهو أكثر دلالة على الوزن الجزيئي الحقيقي من  $\bar{M}_n$  ويرمز له بـ  $\bar{M}_w$  .

إن قيم الأوزان الجزيئية المختلفة للبوليمر تتباين بتباين الطرق المتبعة في تعيينها ، الطرق المعتمدة على الخواص الكمية للمركب Colligative properties

1- انخفاض درجة التجمد

2- الارتفاع في درجة الغليان

3- الضغط الأزموزي

وتستخدم لتعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي  $\bar{M}_n$  لأن هذه الطرق تعتمد أساساً على حساب عدد السلاسل البوليمرية من فئة كل وزن جزيئي أي

أن  $\bar{M}_n$  هو النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر إلى العدد الكلي للجزيئات البوليمرية :

$$M_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

حيث أن  $N_i$  هو عدد الجزيئات التي لها وزن جزيئي  $M_i$  .

أما عند استعمال الطرق المعتمدة على تشتت الضوء Light Scattering أو على قوة الطرد المركزية Ultracentrifugation في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر فإن هذه الطرق تعين ما يسمى بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي  $\bar{M}_w$  وذلك لاعتماد الطريقتين على كتلة الجزيئات وليس عددها . ويمكن التعبير عن هذا النوع من الوزن الجزيئي بالتعبير الرياضي التالي :

$$M_w = \sum W_i M_i$$

حيث أن  $W_i$  يمثل الكسر الوزني weight fraction للجزيئات التي لها وزن جزيئي  $M_i$  نسبة إلى الوزن الكلي للجزيئات .

ويمكن التعبير عن  $\bar{M}_w$  بالتعويض عن قيمة  $W_i$

$$\frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} = \text{التي تساوي}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i M_i}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

أما المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي  $\bar{M}_v$  ، فيعتمد في تعيينه على قياس لزوجة المحلول ويعبر عنه رياضياً كما يلي :

$$\bar{M}_v = [\sum W_i N_i^a]^{1/a}$$

حيث أن  $W_i$  يمثل الكسر الوزني وبالتعويض عنه تحصل على

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \right]^{1/a}$$

حيث أن  $a$  ثابت يتراوح قيمته بين 0.5-0.9 وعندما تصبح  $a=1$  فيصبح عندئذ المعدل اللزوي  $\bar{M}_v$  مساوياً للمعدل الوزني  $\bar{M}_w$  ،

لذلك فإن معدل الوزن الجزيئي اللزوي يكون دائماً أقل من المعدل الوزني للوزن الجزيئي  $\bar{M}_w$  وبشكل عام تتدرج القيم الثلاثة للوزن الجزيئي للبولىمر بالشكل التالي  $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w$  ويسمى المعدل العددي  $\bar{M}_n$  للوزن الجزيئي فى بعض الأحيان بالمعدل الحسابي وتسمى النسبة  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  بنسبة انتشار الوزن الجزيئي للبولىمر (MWDR) Molecular weight distribution ratio .

أما عندما يكون البولىمر ضيق الانتشار Narrow distribution أى أن السلاسل البولىمرية متقاربة فى الأطوال فعندئذ تصبح  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  قريبة من الواحد وتصبح قيم  $\bar{M}_w$  ،  $\bar{M}_n$  ،  $\bar{M}_v$  متساوية تقريباً .

### التعيين الكمي للمجاميع النهائية فى السلاسل البولىمرية

#### End group-analysis

يمكن تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي  $\bar{M}_n$  للبولىمرات التى تنتهى سلاسلها بمجاميع كيميائية قابلة للتحليل الكمي بطرق كيميائية أو فيزيائية مناسبة وإن معظم طرق التحليل المتوفرة حالياً تقتصر على تعيين الأوزان



الجزينية المنخفضة نسبياً أى أقل من 25.000، وذلك لأن تركيز المجاميع النهائية فى البوليمرات العالية الوزن الجزيئي يكون قليلاً نسبياً الأمر الذي يصعب تحليله كمياً بدقة .

يمكن تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي للبولي استرات التي تنتهي سلاسلها بمجاميع الكربوكسيل والهيدروكسيل القابلتان للتحليل الكمي بواسطة المعايرة Titration وذلك بوزن كمية من البوليمر وإذابته فى مذيب مناسب قابل للامتزاج بالماء مثل الاسيتون أو الفيوران المهدرج ثم معايرة المحلول بمحلول قياسي Standard solution لقاعدة مناسبة مثل هيدروكسيد الصوديوم باستخدام الفينوفثالين كدليل لتعيين نقطة انتهاء التفاعل . وبذلك يمكن تعيين عدد الملي مكافئات Milliequivalents للكربوكسيل فى وزن معين من البوليمر .

أما عدد الملي مكافئات من الهيدروكسيل فيمكن تعيينها بتفاعل الأسئلة Acetylation للبوليمر وذلك بمفاعلة كمية معلومة من حامض الخليك اللامائي مع وزن معين للبولي استر ثم تعيين كمية حامض الخليك المتحررة من التفاعل بالمعايرة مع قاعدة عيارية . كمية القاعدة اللازمة لمعادلة حامض الخليك المتحرر تكون مكافئة لمجاميع الهيدروكسيل فى البوليمر ، ومن هذه النتائج يمكن حساب المعدل العددي  $\bar{M}_n$  بالشكل الآتي :

$$\text{عدد مولات البوليمر/جم} =$$

عدد الملي مكافئات للكربوكسيل + عدد الملي مكافئات للهيدروكسيل

$$\times 1000 \times \text{وزن البوليمر بالجرامات}$$

المعدل العددي للوزن الجزيئي  $\bar{M}_n = \frac{1}{\text{عدد مولات البوليمر / جرام}}$

ويمكن تعيين مجاميع فعالة أخرى بطريقة المعايرة كمجاميع الأمينو في البولي اميدات ومجاميع الايبوكسي Epoxy group في راتنجات الايبوكسي Epoxy resin وغيرها . كما يمكن تعيين المجاميع النهائية في سلاسل البوليمر بالطرق الطيفية Spectroscopy أيضاً ، مثل تعيين مجاميع الهيدروكسيل أو الروابط المزدوجة أو مجاميع الكربوكسيل بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء كما يمكن الاستعانة بقياس النشاط الاشعاعي وتحليل العناصر Elemental analysis في تعيين المجاميع النهائية في سلاسل بوليمرية خاصة .

### تعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي $\bar{M}_w$

#### Determination weight average molecular weight

تعتمد طرق قياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي على كتلة الجزيئات وليس على عدد الجزيئات فالجزيئات الكبيرة تكون لها التأثير الجوهري على الوزن الجزيئي ، أما الجزيئات الصغيرة فيكون تأثيرها قليل جداً على هذا النوع من الوزن الجزيئي .

### أولاً : قياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي بواسطة تشتت الضوء :

#### Determination of $\bar{M}_w$ by Light scattering

تعتمد هذه الطريقة على فقدان الاشعاع الضوئي جزءاً من طاقته بسبب الامتصاص Absorption أثناء مروره عبر المذيب أو المحلول وتتحول هذه الطاقة الممتصة إلى حرارة ، إضافة إلى ذلك فإن الضوء المار يعاني تشتتاً بسبب عدم التجانس الذي يحدث لمحلول البوليمر ويعتمد مقدار تشتت الضوء

على عدة عوامل منها تركيز المحلول واستقطابية الجزيئات المشتتة للضوء نسبة إلى جزيئات المذيب وحجم الجزيئات المشتتة للضوء . يتناسب تشتت الضوء مع مربع سعة التردد الإلكتروني Amplitude of electronic vibration للجزيئات .

من ناحية أخرى يعتمد قياس معامل الانكسار على تركيز المحلول وسعة التردد الإلكتروني وعليه يمكن استنتاج معامل السعة Amplitude factor بالربط بين المعادلات المعتمدة على تشتت الضوء ومعامل الانكسار ، حيث يمكن التعبير عن سعة Amplitude الضوء المتشتت كما يلي :

$$I_t = H_c M_w$$

حيث أن ثابت التناسب H الذي يعود إلى تغيير معامل الانكسار (n) مع التركيز c يساوي :

$$H = \frac{32\pi^3 n^2_0 (dn/dc)^2}{3\lambda^4 N_0}$$

حيث :

t مقدار التعكر Turbidity الناجم عن الضوء المتشتت .

$\lambda$  الطول الموجي للضوء الساقط .

$N_0$  عدد افوجادرو Avogadro's number .

dn/dc تغيير معامل الانكسار مع التركيز .

## ثانياً تعيين $\bar{M}_w$ بالطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية الخارقة

### Determination of $\bar{M}_w$ by Ultracentrifugation

تعتمد هذه الطريقة على القاعدة التي تقول بأن الجزيئات البوليمرية تحت تأثير القوى المركزية تتوزع حسب وزنها الجزيئي بالاتجاه العمودي على محور الدوران ، أى أن تحدث حالة إتزان بين الحركة البراونية Brownian motion ومجال القوى المركزية ويسمى هذا الانتشار أو التوزيع للجزيئات بالترسيد Sedimentation وأن سرعة الترسيد تتناسب مع الوزن الجزيئي .

ولقد وجد فى هذه الطريقة يتم قياس تركيز محلول البوليمر باستمرار بواسطة قياس معامل الانكسار أو بالطرق الضوئية .

وهذه الطريقة لتعيين المعدل الوزني  $\bar{M}_w$  فتعتمد على تشغيل جهاز السنتريفوج Centrifuge بسرعة عالية نسبياً (أى بحدود 70.000 دورة فى الدقيقة) ثم ربط العلاقة بين سرعة الترسيد ومعدل الوزن الجزيئي تسمى هذه الطريقة بطريقة سرعة الترسيد Sedimentation velocity method . وتتغير سرعة الترسيد بدلالة ثابت الترسيد S الذي يعتمد على كتلة الدقائق بواسطة العلاقة التالية :

$$S = \frac{1}{W^2 r} \frac{dr}{dt} = \frac{m(1 - \bar{v}\rho)}{f}$$

حيث أن m يمثل كتلة الجزيئة و f يمثل معامل الاحتكاك Frictional coefficient بالنسبة للبوليمرات الحلزونية Coiled polymers توجد هنالك

علاقة بين  $f$  ومعامل الانتشار Diffusion Coefficient عند التخفيف اللانهائي Infinite dilution :

$$D = \frac{KT}{f}$$

عندئذ يمكن حساب الوزن الجزيئي  $\bar{M}_w$  من المعادلة التالية :

$$\frac{D}{S} = \frac{RT}{\bar{M}_w(1 - \bar{v}\rho)}$$

تعتبر هذه الطريقة أكثر ملائمة لتعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي بالنسبة للبوليمرات الطبيعية الأحادية الانتشار مثل البروتينات وتعطي هذه الطريقة إضافة إلى قيم  $\bar{M}_w$  معلومات مفيدة عن انتشار الوزن الجزيئي .

تعيين المعدل اللزجي للوزن الجزيئي  $(\bar{M}_v)$

### Determination of viscosity average molecular weight

يقصد باللزوجة بشكل عام المقاومة ضد الانسياب Flow resistance لجزيئات السائل من قبل بعضها البعض . نظراً لكون لزوجة المحاليل البوليمرية المخففة عالية نسبياً مقارنة بلزوجة محاليل المواد ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة فقد استغلت هذه الخاصية في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات ويسمى الوزن الجزيئي الناتج من هذه الطريقة بمعدل الوزن الجزيئي اللزجي  $(\bar{M}_v)$  Viscosity average molecular weight إن هذه الطريقة في قياس الوزن الجزيئي هي نسبية Relative إذ أنها تعتمد على قياس الزمن الذي تستغرق كمية معينة من المحلول للانسياب خلال أنبوب شعري Capillary tube (t) نسبة إلى الوزن المستغرق لانسياب نفس الكمية

من المذيب ( $t_0$ ) فى نفس درجة الحرارة وهناك تعابير متعددة تستخدم للتعبير عن لزوجة المحلول ، أهمها ما يلي :

$$1- \text{ اللزوجة النسبية } (\eta_{rel}) \quad \frac{t}{t_0}$$

$$2- \text{ اللزوجة النوعية } (\eta_{sp}) \quad \frac{t}{t_0} - 1 = \frac{t^{\oplus} t_0}{t_0}$$

$$3- \text{ اللزوجة المختزلة } (\eta_{red}) \quad \frac{\eta_{spec}}{c} = \frac{t - t_0}{t_0 c}$$

4- العدد اللزوجي اللوغارتمي

$$\eta_{inh} = \frac{Ln \eta_{rel}}{c}$$

$$5- \text{ اللزوجة الجوهرية } [\eta] \quad \left( \frac{t - t_0}{t_0 c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

حيث أن  $t_0$  هو الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من المذيب و  $t$  هو الزمن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المحلول ذو التركيز  $c$  .

ويتم قياس الوزن الجزيئي بهذه الطريقة بقياس الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من المحلول ذو تراكيز مختلفة وذلك بتخفيف المحلول بإضافة كميات معينة من المذيب ومزج المحلول جيداً فى الجهاز .

وكما يجب أن تجرى هذه القياسات عندما يكون الجهاز مغموراً فى حمام ذو درجة حرارية ثابتة ( $\pm 0.01^\circ \text{C}$ ) . ويرسم العلاقة البيانية بين اللزوجة المختزلة  $\eta_{red}$  والتركيز يمكن الحصول على علاقة بيانية . عندما تكون  $c = 0$  نحصل على قيمة للزوجة الجوهرية  $[\eta]$  ، ويمكن حساب الوزن الجزيئي للبولىمر من اللزوجة المحددة باستخدام معادلة مارك-هوينك . Mark-Huink

$$[\eta] = KM^a$$

حيث أن  $a$  و  $K$  ثوابت تعتمد على طبيعة البوليمر والمذيب ودرجة الحرارة ويعبر عنها عادة بشكل أكثر عملياً كما يلي :

$$\log[\eta] = \log K + a \log \bar{M}_v$$

ويبين الجدول التالي قيم الثوابت  $a$  و  $K$  لبعض البوليمرات المهمة صناعياً .

جدول قيم الثوابت  $K$  و  $a$  لمعادلة مارك - هوينك لبعض البوليمرات

البوليمر	المذيب	درجة الحرارة °م	$K \times 10^4$	$a$
بولي (اكريلونتريل)	داي مثيل فورماسيد (DMF)	25	2.4	0.75
نايلون - 6	ميثا - كريسول	25	32	2.6
بولي (ايسوبيوتيلين)	سايكوهكسان	30	0.62	0.70
بولي (ميثيل ميثاكريلات)	اسيتون	25	0.75	0.70
	بنزين	25	0.55	0.76
	كلوروفورم	20	0.60	0.79
بولي ستايرين	بنزين	25	0.2	0.74
	تولوين	25	1.7	0.69
بولي (خلات الفاينيل)	استيون	25	2.1	0.68



## الأسئلة

1 : قارن بين البلمرة المتجانسة Homogenous وغير المتجانسة من حيث :

أ : سهولة التبريد .

ب : الوزن الجزيئي للبولىمر المتكون .

ج : التكاليف الاقتصادية .

د : استخدامات البولىمر الناتج .

2 : بماذا تختلف البلمرة فى العوالق عن البلمرة فى المستحلبات .

3 : كيف تختلف مثبتات العوالق Suspension stabilizers عن المواد

المستحلبة Emulsifying agents فى تأثيرها على سلوك البلمرة .

4 : كيف تعطل تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية فى البلمرة المستحلبة .

5 : إشرح هذه العبارة شرحا وافيا :

"بلمرة الكتلة Bulk polymerization ملائمة لتحضير البوليمرات التكثيفية أكثر من تحضير بوليمرات الإضافة" .

6 : قارن بين مزايا ومساوئ كلاً من طرق البلمرة الآتية :

1- بلمرة الكتلة

2- البلمرة فى المحاليل

3- البلمرة فى العوالق

#### 4- البلمرة فى المستحلبات .

7 : لماذا تعد بلمرة الكتلة صعبة فى حالة تحضير بولي (كلوريد الفايثيل)؟

8 : ما المقصود بدرجة حرارة تفكك البوليمر ، وما تأثيرها على الوزن الجزيئي للبوليمر فى بلمرة الكتلة .

9 : أشرح البلمرة فى الطور الغازي والبلمرة الترسيبية .

10 : عند تجزئة نموذج من البولي ستايرين وجد ما يلي :

رقم الأجزاء	الكسر الوزني ( $W^i$ )	الوزن الجزيئي $M^i$
A	0.1	12,000
B	0.19	21,000
C	0.24	35,000
D	0.18	49,000
E	0.11	73,000
F	0.08	102,000
G	0.06	122,000
H	0.04	146,000

أ : ارسم منحنى الانتشار لهذا البوليمر ثم ناقش طبيعة منحنى التوزيع.

ب : أحسب المعدل العددي للوزن الجزيئي  $\bar{M}_n$  من هذا المنحنى .

جـ : أحسب المعدل الوزني للوزن الجزيئي  $\bar{M}_w$  من هذا المنحنى .

د : أوجد نسبة انتشار الوزن الجزيئي فى هذا البوليمر .

11 : نموذج من البولي ستايرين عند قياس وزنه الجزيئي اللزوجي  $\bar{M}_v$  وجد

أن قيمة اللزوجة الجوهرية هي 118 سم<sup>3</sup>/جم أحسب الوزن الجزيئي

اللزوجي لهذا البوليمر .

12 : عند تحضير محلول لنموذج من البولي ايثيلين في اورثوداي كلوروبنزين عند درجة 80 °م تركيزه 0.5 جم/100 مل ، وجد أن الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من محلول البوليمر يساوي 140 ثانية وأن الزمن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المذيب يساوي 80 ثانية . أحسب اللزوجة النسبية واللزوجة النوعية واللزوجة المختزلة لهذا المحلول .

13 : علل ما يأتي :

- أ : يعتبر الوزن الجزيئي اللزجي  $\bar{M}_v$  نسبياً وليس مطلقاً .  
ب : لا تصلح طريقة الضغط البخاري الازموزي لتعيين الأوزان العالية جداً.  
جـ : لا تصلح طريقة الضغط الازموزي الغشائية لتعيين الأوزان الجزيئية المنخفضة .

د : يكون المعدل الوزني للوزن الجزيئي أكبر من المعدل العددي للوزن الجزيئي.

هـ : عند تجزئة وفصل البوليمرات بواسطة التنافذ الكروماتوجرافي GPC تخرج الجزيئات الكبيرة قبل الصغيرة من العمود والعكس هو الصحيح عند التجزئة بواسطة الاستخلاص التجزيئي .

14 : أذيب 1 جم من بولي (تيرفتالات الاثيلين) في 25 مل من مذيب وعند معايرة الناتج مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (1 ع) وجد أنه يحتاج إلى 5 مل للوصول إلى نقطة التعادل . وقد وجد أنه عند معاملة 1 جم من البولي استر مع 20 مل من حامض الخليك اللامائي . وجد أن حامض الخليك الناتج من التفاعل يحتاج إلى 5.3 مل من هيدروكسيد الصوديوم (1 ع) أحسب المعدل العددي للوزن الجزيئي لهذا البوليمر .

15 : أذكر بإيجاز عيوب كل طريقة من طرق إيجاد الوزن الجزيئي للبوليمرات وأسباب ذلك .

## الباب الرابع

### خواص البوليمرات وتحليلها

## Polymer Characterization and Analysis

للبوليمرات خواص تطبيقية مهمة وهي كما يلي :

- 1- قوة الشد Tensile strength
- 2- القابلية للتنافذ
- 3- قوة التصادم Impact strength
- 4- المرونة Elasticity
- 5- القابلية للاستطالة Elongation
- 6- الشفافية
- 7- مقاومتها للظروف البيئية
- 8- مقاومتها للحرارة Heat resistance
- 9- الثبات الحراري Thermal stability
- 10- الديمومة Durability

وغيرها من الخواص الفيزيائية والميكانيكية المهمة . إن استخدام البوليمر في أى من المجالات العملية يستوجب دراسة خواص البوليمر التى

لها علاقة بهذه الاستخدامات وفي هذا الباب سنتطرق بإيجاز إلى بعض الخواص المهمة وإلى كيفية تشخيص البوليمرات وتحليلها .

### الخواص الفيزيائية للبوليمرات Physical properties of Polymers

يمكن تصنيف البوليمرات من حيث حالتها الفيزيائية إلى :

- 1- بوليمرات متبلورة crystalline polymers
- 2- بوليمرات غير متبلورة Amorphous polymers
- 3- البوليمرات شبه المتبلورة Semicrystalline polymers .

أما البوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون سلاسل الجزيئات البوليمر منتشرة بشكل غير منتظم . وتعد هذه الأنظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى (بالسوائل المتجمدة) Frozen Liquids وكما هو الحال في الزجاج العادي. وكما هو معروف فإن التعريف الفيزيائي للمادة الصلبة الحقيقية هي التي تكون متبلورة ، والبوليمرات غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج ، وذات مرونة أكثر نسبياً من البوليمرات المتبلورة وهذه تكون عادة غير شفافة وصلبة .

### التبلور ودرجة الانصهار

### Crystallinity and crystalline melting point

إن التبلور الكامل في البوليمرات نادر الحدوث لذلك عندما يقال بوليمر متبلور فيقصد بذلك أن هذا البوليمر يملك درجة عالية جداً من البلورة . ففي أغلب الأحيان تترتب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية ، وتكون مناطق

منتظمة هي المناطق المتبلورة أما باقي أجزاء السلاسل فتبقى موزعة بشكل اعتباطي وتكون في الحالة الزجاجية (غير المتبلورة). والنسبة بين المناطق المتبلورة وغير المنتظمة (غير المتبلورة) تسمى بدرجة التبلور Degree of crystallinity .

ويمكن تعيين هذه النسبة عملياً بعدة طرق منها بواسطة تشتت الأشعة السينية X-ray diffraction ، أو من خلال قياس مقدار الزيادة في كثافة البوليمر بسبب تكوين التراكيب البلورية ، وهناك طرقاً أخرى تعتمد على القياسات الحرارية Enthalpy Measurements .

ويوجد حالياً مفهومان رئيسان للتبلور في البوليمرات . فحسب المفهوم الأول تكون المناطق المنتظمة الناتجة عن ترتيب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية موزعة بين المناطق غير المتبلورة ، وقد لوحظ ذلك من خلال الدراسات المجهرية Microscopy فوجد أنها تكون عادة بشكل أقراص وأوتاد تشتت الضوء وتسمى هذه النظرية بـ Fringed Micelle theory .

أما المفهوم الثاني فقد وضع بعد أن نجح بعض الباحثين في تحضير بلورات بوليمرية منفردة Single crystal من المحاليل المخففة جداً فقد وجد من دراسة هذه البلورات المنفردة بأنها تتكون نتيجة للطيات Folds المختلفة التي تحصل للسلاسل البوليمرية فقد تتطوى السلاسل البوليمرية على نفسها بانتظام لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية وتسمى هذه النظرية بنظرية السلاسل المطوية Folded chain theory .

تعتمد درجة التبلور Degree of crystallinity على عدة عوامل هي:



1- طبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية

2- حجم هذه المجاميع

3- مدى قطبيتها

4- درجة تفرع السلاسل البوليمرية

5- الانتظام الفراغي stereoregularity للسلاسل البوليمرية.

ومن العوامل المؤثرة على درجة التبلور هي سرعة تبريد منصهر البوليمر ، فإذا كان التبريد مفاجئاً Quenching تكون درجة البلورة منخفضة، وأما التبريد البطيء فتزيد درجة التبلور ومن الممكن زيادة درجة التبلور بعدة طرق معروفة في الكيمياء العضوية وهي كما يلي :

1- اختيار المذيب المناسب

2- درجة الحرارة المناسبة

3- كيفية الترسيب من المحاليل الساخنة Hot precipitation .

وتمتاز البوليمرات المتبلورة Crystalline polymers بمتانتها وارتفاع درجات انصهارها وخواصها الميكانيكية الجيدة ومقاومتها العالية للمذيبات لذا تستخدم بكثرة في إنتاج الألياف الصناعية وأيضاً من الصفات المميزة والمهمة للبوليمرات المتبلورة هي درجة انصهارها البلورية crystalline melting point ويرمز لها عادة  $(T_m)$  ، وهي الدرجة الحرارة التي تختفي عندها التراكيب البلورية .

وتقاس درجة الانصهار البلورية للبوليمرات بعدة طرق منها باستخدام المجاهر المستقطبة Polarising microscope أو بواسطة الأجهزة المعتمدة

على قياس التغير في الانثالي Enthalpy مثل Differential Scanning, (DSC) Differential Thermal Analysis Calorimetry (DTA) وغيرها. ولقد وجد إن درجة الانصهار البلورية تعتمد اعتماداً رئيسياً على درجة التبلور ، فالبولي ستايرين العادي (غير المتبلور) ينصهر ويتحول إلى منصهر لزج في درجة 100 °م وهذه قريبة من درجة انتقاله الزجاجية .

تعتمد درجة الانصهار البلورية على عدة عوامل منها :

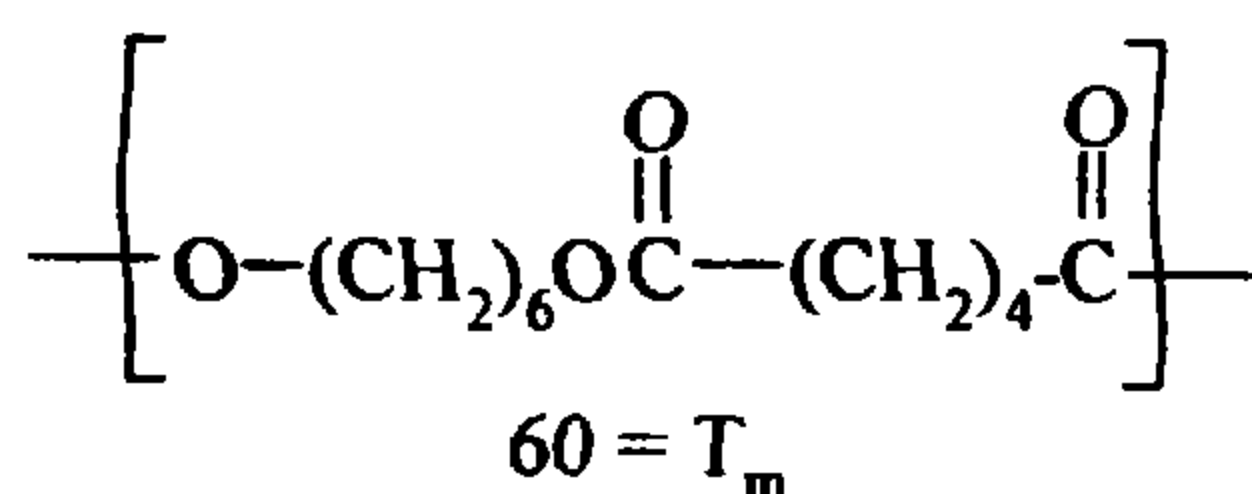
1- الوزن الجزيئي للبوليمر

2- وجود التراكيب الاروماتية في سلاسل البوليمر

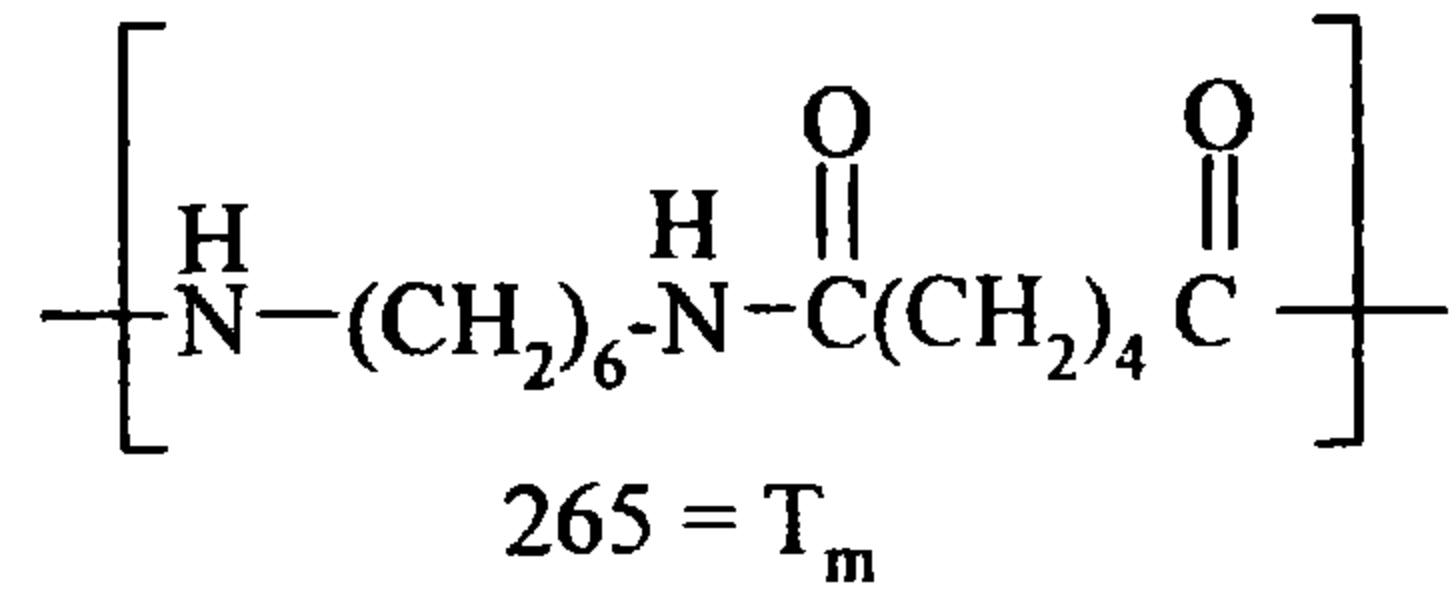
3- القوى البينية الجزيئية

4- درجة الانتظام الفراغي

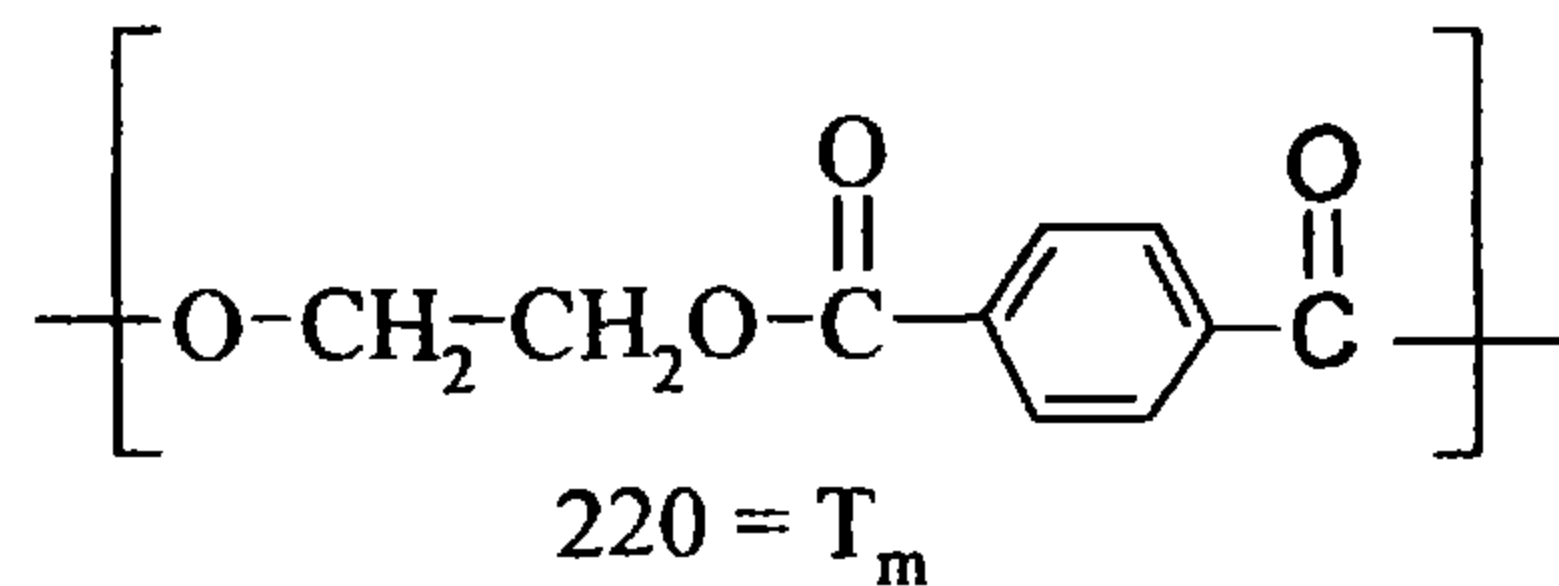
ويقال بصورة عامة أن درجة الانصهار تتناسب طردياً مع العوامل السابقة فنجد مثلاً أن للنايلون 66 درجة انصهار  $T_m$  تبلغ 265°م أما درجة انصهار البولي (اديبات الهكسامثيلين) فتبلغ 60°م . ويعود السبب في ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية في الأول وقلتها في الثاني . بينما ينصهر البولي (تيرفتالات الاثيلين) في درجة حرارة تقرب من 220°م . وهنا يعود سبب ارتفاع درجة الانصهار إلى وجود التراكيب الاروماتية في السلاسل البوليمرية . لاحظ التراكيب الكيميائية للبوليمرات الآتية ، ودرجات انصهارها البلورية :



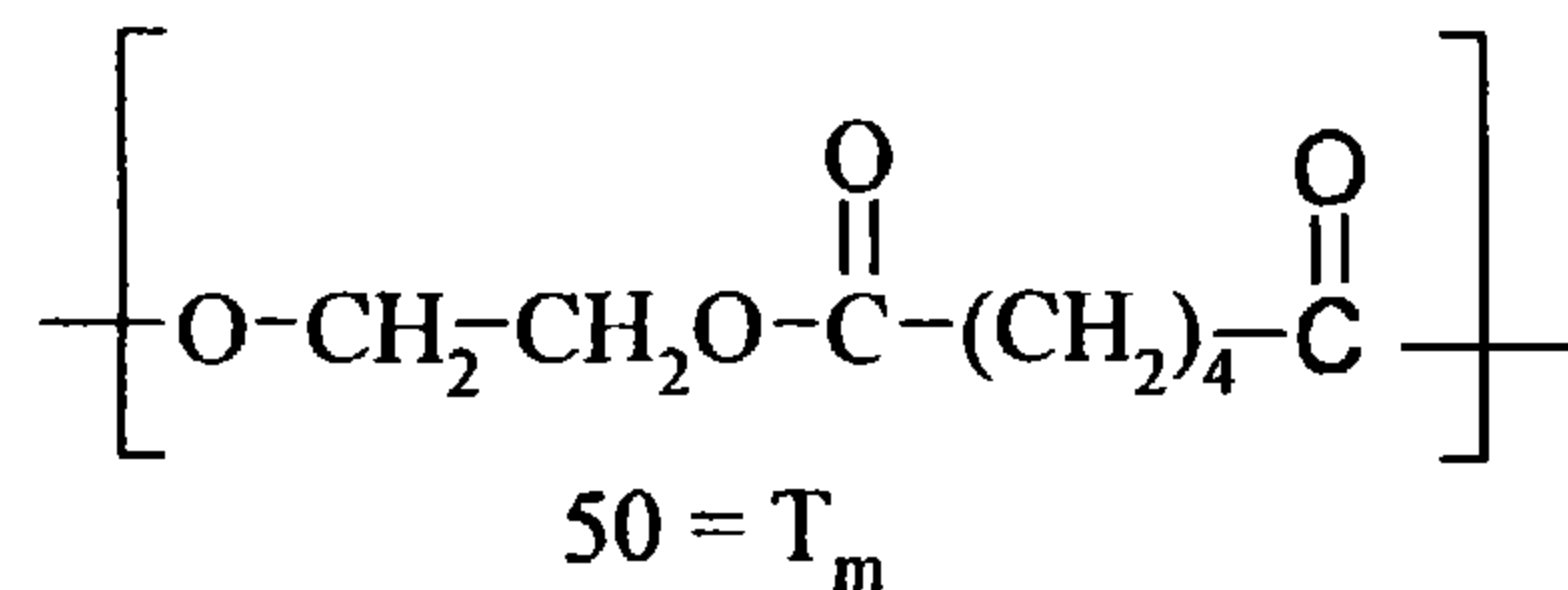
بولي (اديبات الهكسامثيلين)



نايلون - 66



بولي (تير فتالات الاثيلين)



بولي (اديبات الاثيلين)

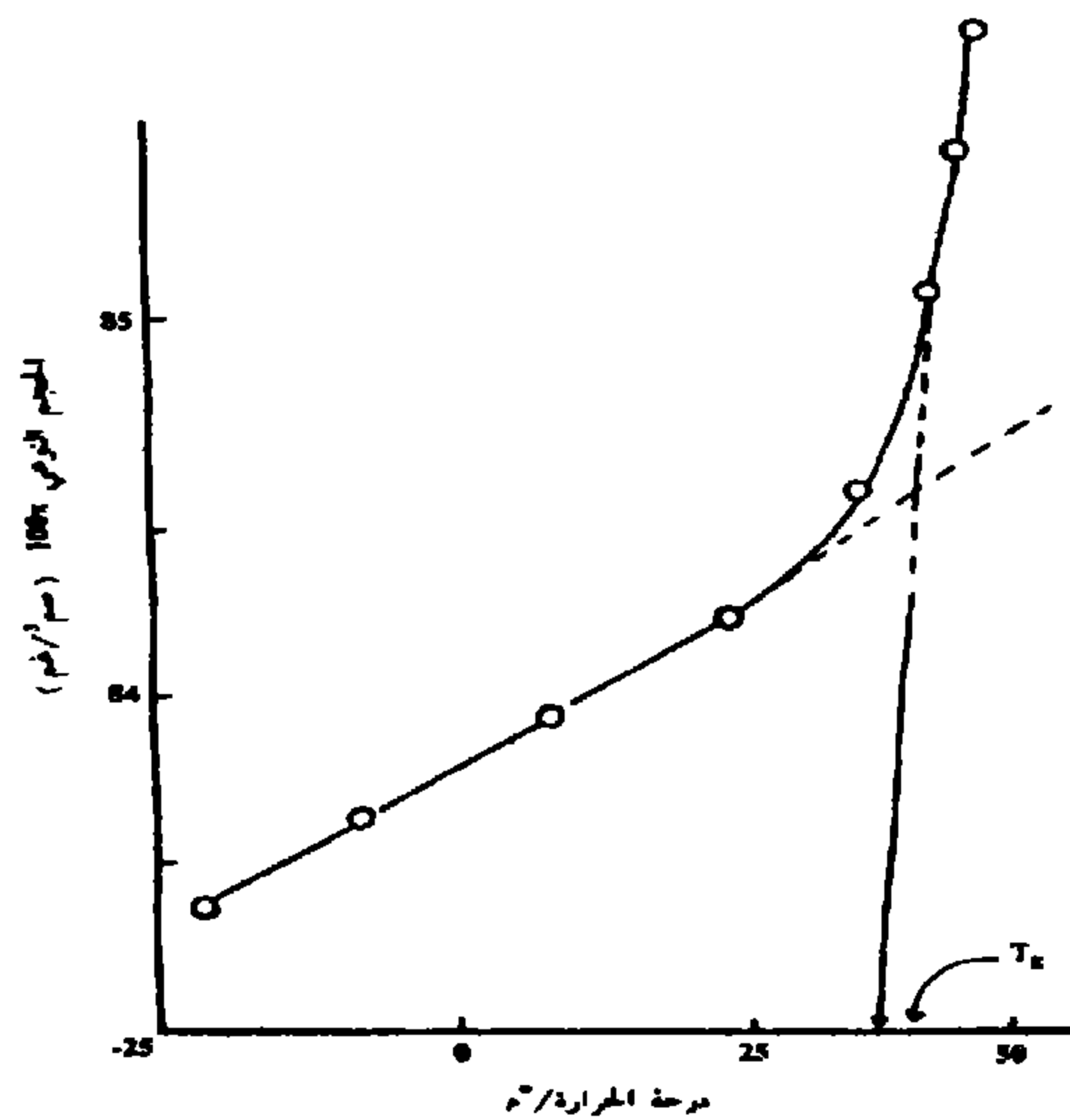
الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي

Glassy state and glass Transition Temperature

عند تبريد بعض السوائل أو منصهرات المواد قد يحدث فيها ظاهرة تسمى بالتبريد supercooling ومعنى ذلك التحول إلى الحالة الزجاجية Glassy state من دون أن تتبلور ، ففي هذا النوع من المواد تتغير لزوجة المنصهر بسرعة كبيرة جداً وفي حدود بضع درجات من الحرارة وتتغير حالة المادة من سائل لزج إلى مادة صلبة قوية أو مادة زجاجية ، وتسمى درجة الحرارة التي يحدث عندها هذا التحول بدرجة الانتقال الزجاجي Glass-transition temperature ويرمز إلى درجة الانتقال الزجاجي عادة بـ  $(T_g)$  .

ويمكن تعيين درجة الانتقال الزجاجي بطرق عدة ولعل أهمها في الطرق المعتمدة على قياس التغير الحادث في الحجم مع تغير درجة الحرارة ، فيحدث عادة تغير ملحوظ في الحجم عند درجة الانتقال الزجاجي .

وفي الشكل التالي نرى كيفية تغير حجم البوليمر مع تغير درجة الحرارة . يلاحظ من الشكل أن معامل التمدد Coefficient of expansion فوق درجة الانتقال الزجاجي هو أعلى من معامل التمدد تحت درجة الانتقال الزجاجي .



كيفية إيجاد درجة الانتقال الزجاجية بواسطة تغير الحجم النوعي لبولي (خلات الفايثيل) بتغير درجة الحرارة °م .

من الخصائص الفيزيائية الأخرى مثل معامل الانكسار Refractive index ، التوصيل الحراري Thermal conductivity ، السعة الحرارية Heat capacity والانتالبي Enthalpy ويمكن استخدام أى من الخصائص السابقة في قياس درجة الانتقال الزجاجي فمثلاً هنالك أجهزة عدة تعتمد في قياس  $T_g$  على دراسة تغير الانتالبي مع تغير درجة الحرارة مثل DSC وDTA وغيرهما .

### الخصائص الميكانيكية للبوليمرات

### Mechanical properties of polymers

تعتبر الخصائص الميكانيكية من الخواص المهمة جداً من الناحية العملية كالقوة والمتانة والاستطالة والمرونة وغيرها . تعتمد الخواص الميكانيكية للبوليمرات على التركيب الكيميائي للبوليمر وعلى وزنه الجزيئي للبوليمر ومقدار القوى الجزيئية وكذلك على درجة الحرارة والضغط الخارجي وكذلك على المواد المضافة للبوليمر Additives .

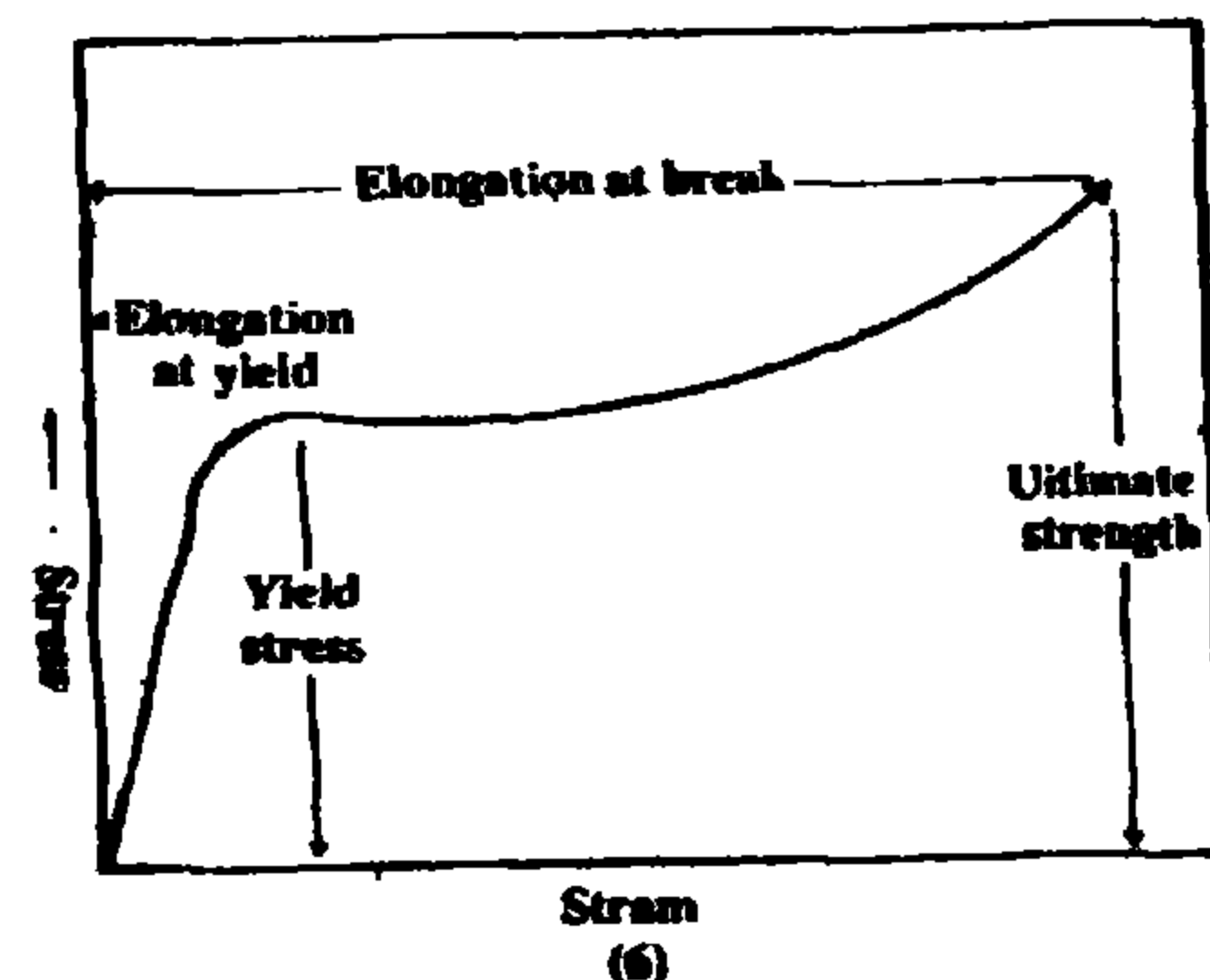
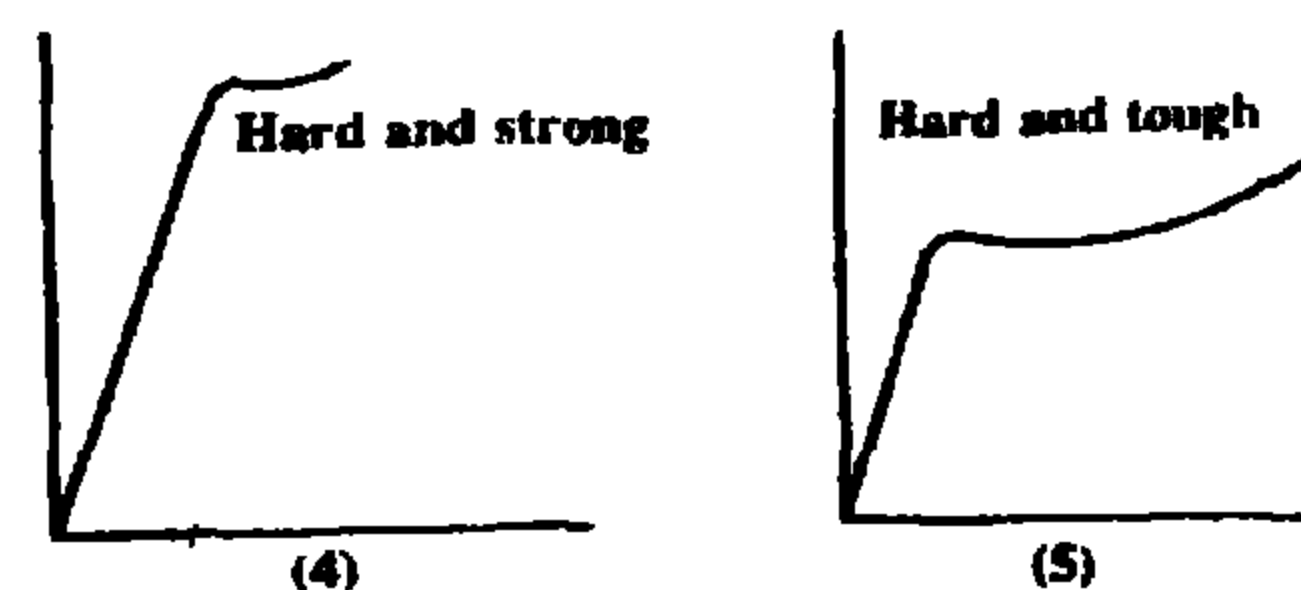
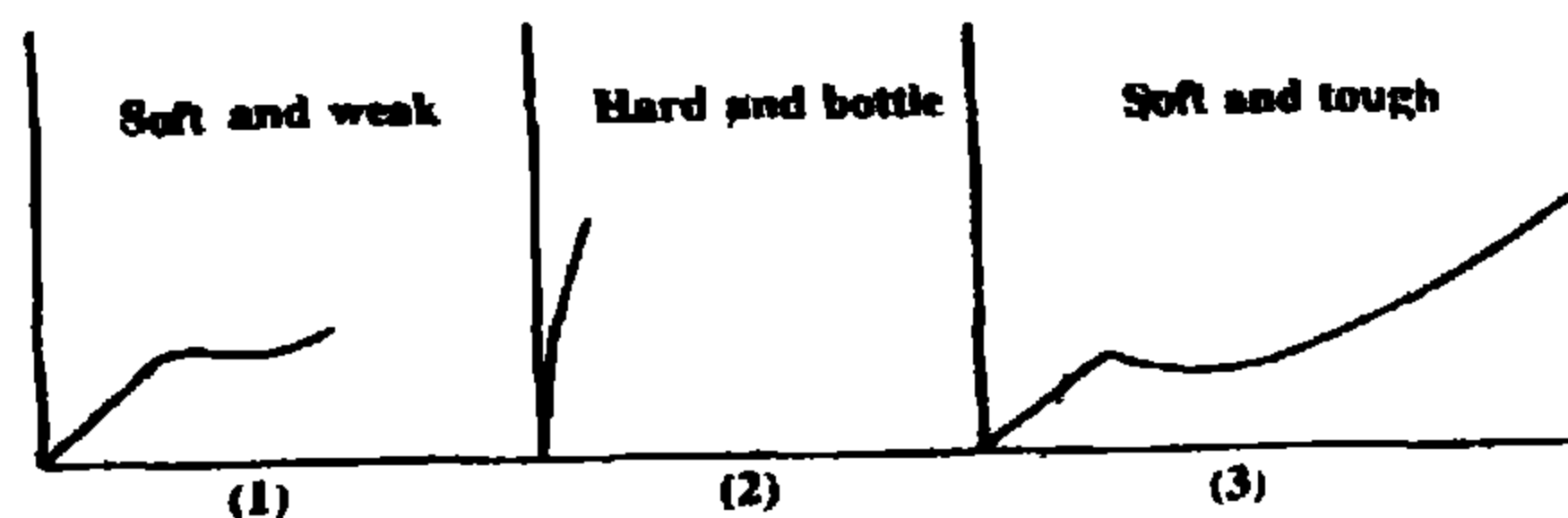
### قوة الشد Tensile strength

تعرف قوة الشد Tensile strength بأنها القوة اللازمة لقطع نموذج من البوليمر بسرعة سحب stretching rate ثابتة ، ولقياس قوة الشد تستخدم نماذج ذى أبعاد ومواصفات قياسية متفق عليها فأما أن تكون القطعة مستطيلة أو ذات أشكال أخرى .

يُثبت النموذج في جهاز خاص بواسطة ماسكات خاصة ثم يسلط عليه قوة سحب بسرعة مناسبة وثابتة فيقوم الجهاز بتسجيل العلاقة بشكل خط بياني منحني يمثل العلاقة بين القوة المسلطة على النموذج ومقدار الاستطالة Elongation التي تحدث في البوليمر . وتعرف مثل هذه المنحنيات بمنحنيات الاجهاد والتوتر stress-strain curves .

## تحليل البوليمرات Polymer analysis

يقصد بالتحليل كافة جوانب التشخيص للبوليمرات ، ابتداءً بالتحليل الكيميائي النوعي Qualitative analysis والتحليل الحراري Thermal analysis ، كالثبات الحراري Thermal stability والمنثبات الضوئية Photostabilizer ومضادات الأكسدة Antioxidants والتحليلات الوزنية الحرارية Thermogravimetric وانتهاءً بالدراسات الطيفية شأنها شأن المركبات العضوية وأهم طرق التحليل المعروفة هي :



- نماذج مختلفة لمنحنيات الاجهاد - الاستطالة stress - elongation
- (1) لاصناف بوليمرية مختلفة
  - (2) البوليمرات الضعيفة اللينة
  - (3) البوليمرات الهشة Brittle
  - (4) البوليمرات الصلدة القوية
  - (5) البوليمرات المرنة القوية
  - (6) البوليمرات الصلدة المتينة جدا
- لاجهاد والاستطالة للبلاستيك عامة .

## التحليل الحراري Thermal analysis

يقصد بالتحليل الحراري للبوليمر تعيين بعض الثوابت والخواص الحرارية مثل ما يلي :

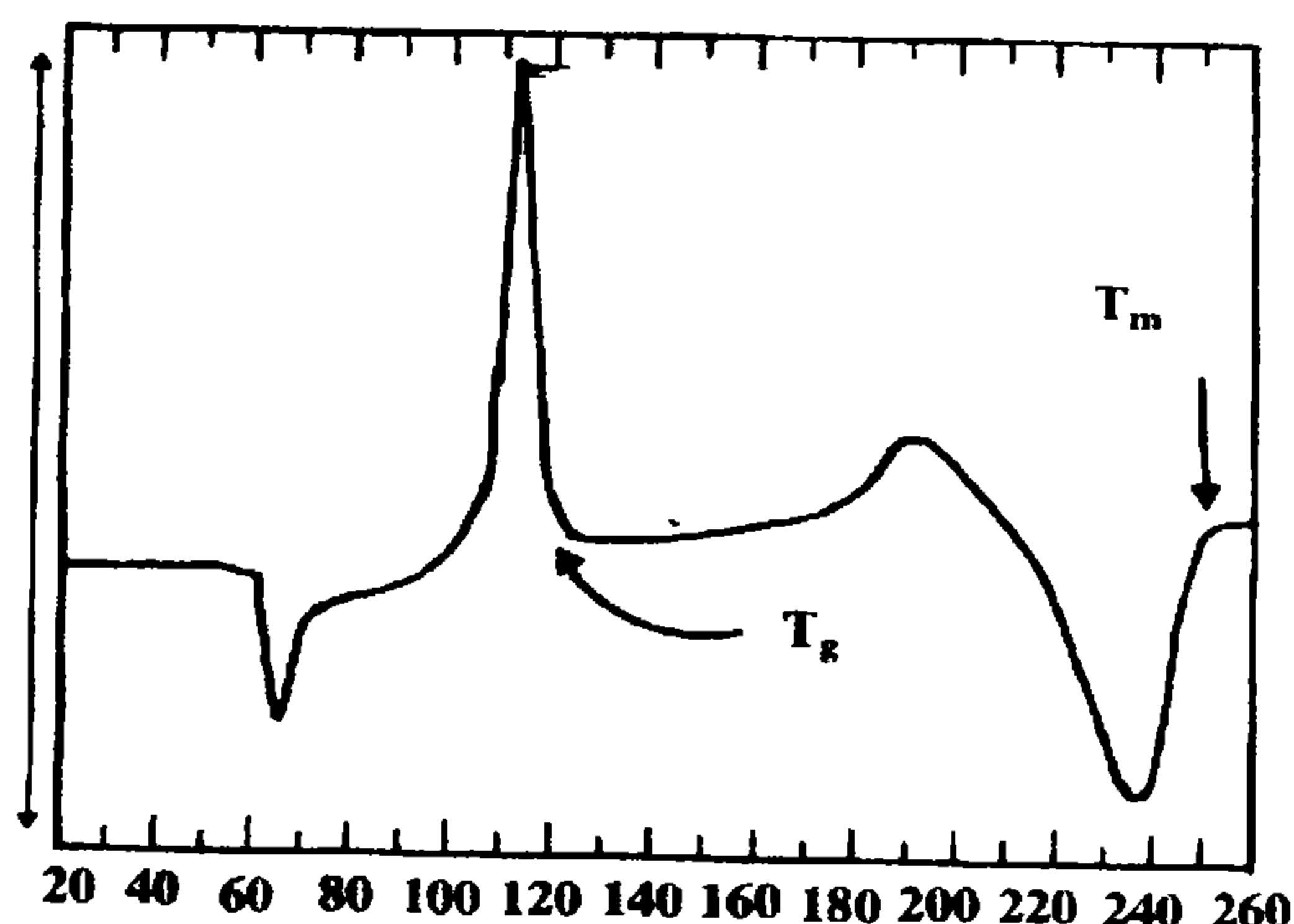
1- درجة الانصهار البلورية

2- درجة الانتقال الزجاجية

3- درجة البلورة Degree of crystallinity

وهناك طرق مخصصة لدراسة هذه الخواص منها DTA (Differential Thermal Analysis) و DSC (Differential scanning calorimetry) وغيرهما من الأجهزة المتطورة . وتعتمد هذه الأجهزة على قياس تغير الانثاليبي Enthalpy أو السعة الحرارية Heat capacity أو تغير الحرارة النوعية Specific heat للنموذج وغيرها من القياسات . يوضح الرسم نموذجاً للمنحني الحادث من جهاز DTA . يبين فى الرسم درجة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) ودرجة الانصهار البلورية ( $T_m$ ) فى 120° و 260° وعلى التوالي .

نموذج لمنحني التحليل الحراري DTA لبولي (تيرفتالات الأثيلين) موضحاً فيه درجة انتقاله الزجاجي ، ودرجة الانصهار البلورية . إن درجة الانصهار فى حوالي درجة 60° م يعزى إلى وجود الشوائب .

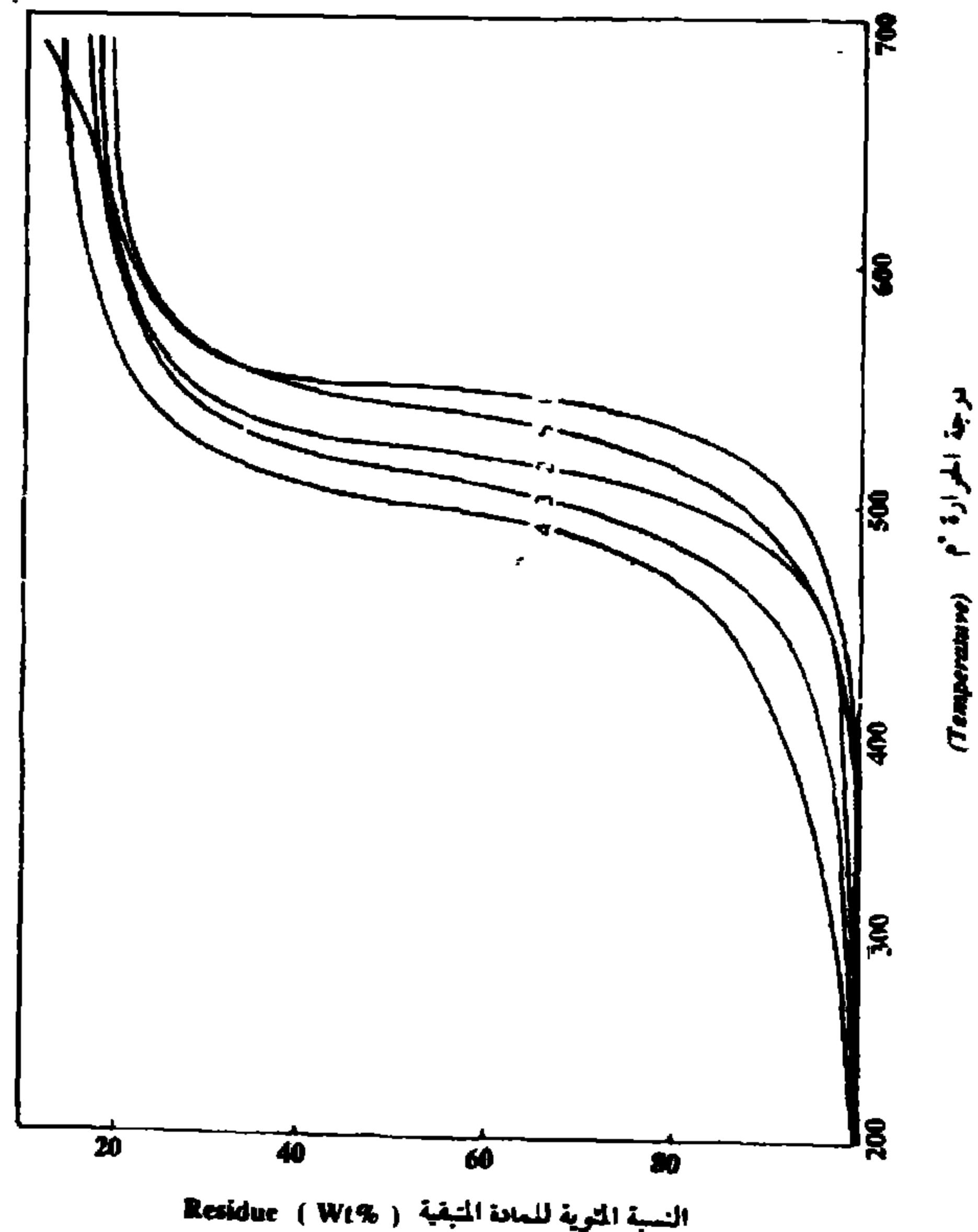


## التحليلات الوزنية الحرارية Thermogravimetric analysis

يتضمن هذا النوع من التحليل قياس التغير في وزن البوليمر عند تغير درجة الحرارة أو عند درجة حرارة ثابتة لفترات زمنية مختلفة . لهذا النوع من التحليل أهمية كبيرة نظراً لأنه يعبر عن الثبات الحراري للبوليمر ويحدد كذلك الدرجة الحرارية التي يتفكك عندها .

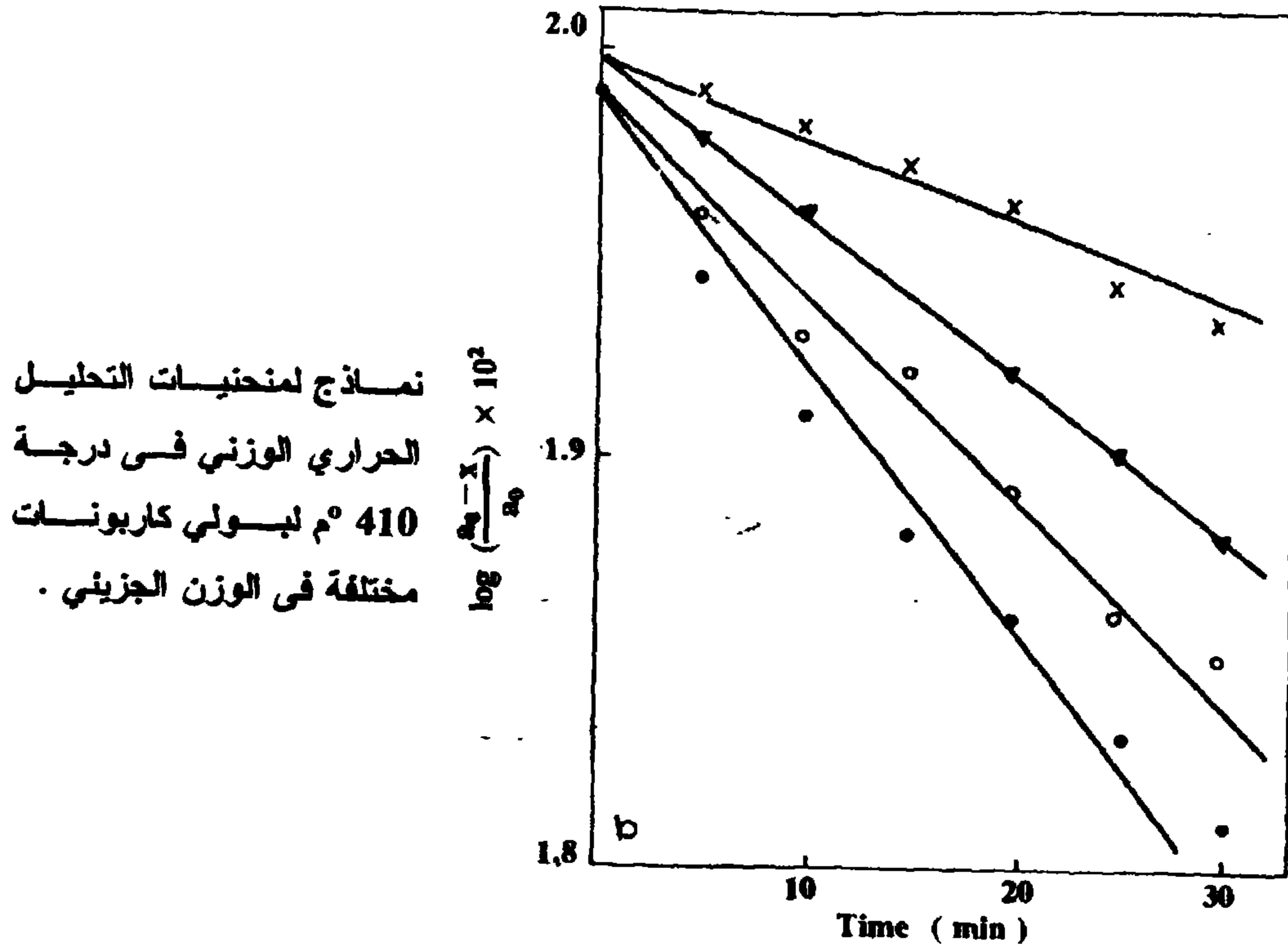
يستخدم هذا النوع من التحليل بصورة خاصة في دراسة مدى فعالية بعض المثبتات الحرارية Thermostabilizers التي تضاف إلى البوليمر لغرض زيادة ثباته الحراري . ويوضح الرسم نموذجاً لمنحني التحليل الوزني الحراري لبعض البولي كاربونات المختلفة في الوزن الجزيئي . من دراسة الأبخرة الناتجة من التحلل الحراري بواسطة جهاز كروماتوجرافياً الغازات Chromatography يمكن معرفة الأجزاء المتحللة نوعاً وكماً ومن ثم استنتاج واقتراح ميكانيكية لعملية التحلل الحراري للبوليمر المبحوث .

منحنيات التحلل الحراري  
الوزني لبولي كاربونات البس  
فينول - أ المختلفة في الوزن  
الجزيئي.





ويمكن بواسطة التحليلات الوزنية الحرارية ، وفي درجات حرارة ثابتة isothermal decomposition حساب سرعة تحلل البوليمر وإيجاد طاقة التنشيط Activation energy لعملية التحلل . ويوضح الرسم نماذج لمنحنيات التحلل الحراري للبولي كاربونات المختلفة في الوزن الجزيئي في درجة 410 م° .



### التحليل الطيفي للبوليمرات Spectroscopic analysis of polymers

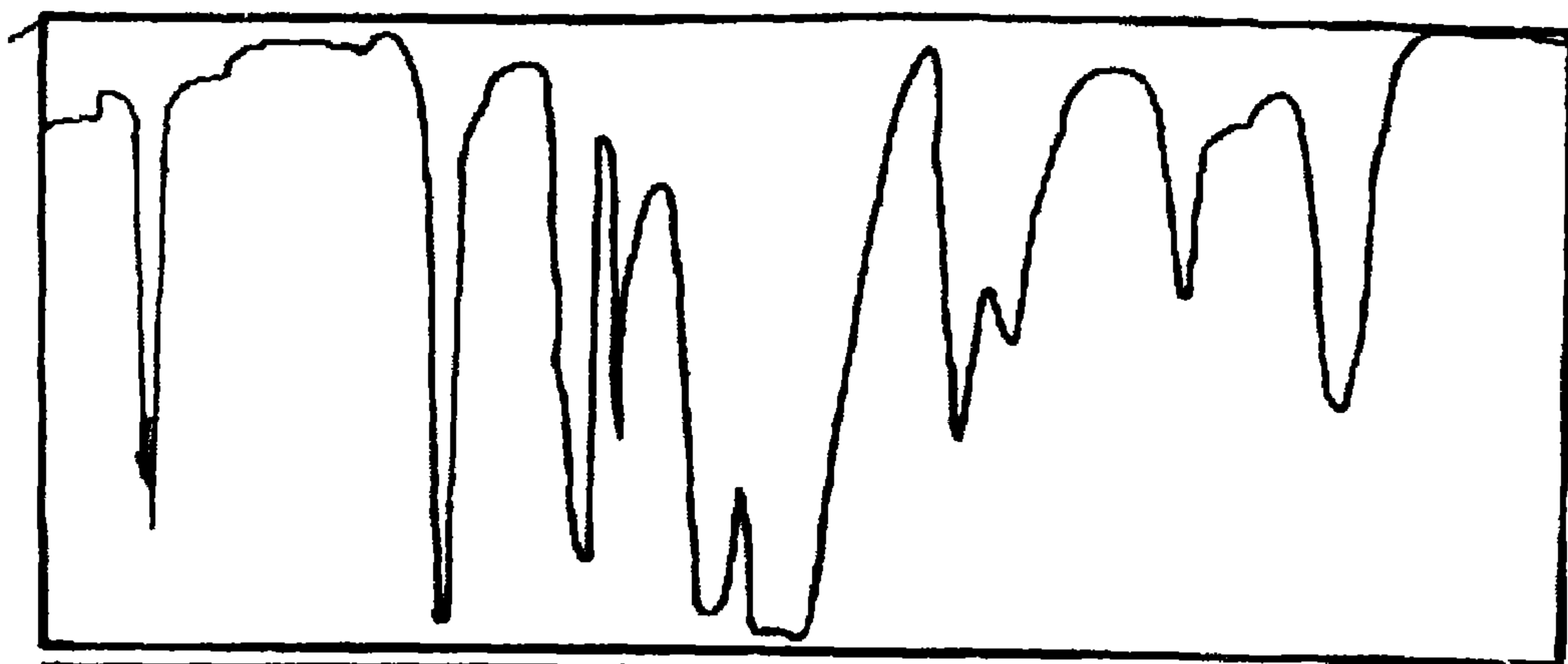
تستخدم الطرق الطيفية spectroscopic methods بكثرة في تعيين التركيب الكيميائي للمركبات العضوية واللاعضوية ومنها البوليمرات والكوبوليمرات المختلفة . يمكن بواسطة الطرق الطيفية معرفة العديد من المعلومات المهمة عن طبيعة السلاسل البوليمرية وطبيعة مراحل البدء ،

والتكاثر والانتحاء . كما يمكن أيضاً معرفة درجة التفرع Branching فى السلاسل الجزيئية وطبيعة التركيب الفراغى للسلاسل البوليمرية وتمييز الايزوميرات التركيبية والفراغية للبوليمر عن بعضها . ويمكننا بالطرق الطيفية معرفة المجاميع النهائية للسلاسل البوليمرية . وقد استخدمت بعض الطرق الطيفية الحديثة فى دراسة البلورة فى البوليمرات واستعملت طرقاً أخرى فى دراسة الحركة الجزيئية لسلاسل البوليمرات .

### التحليل بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء

#### Analysis by Infra-red spectra

تستخدم أطياف الأشعة تحت الحمراء فى دراسة تراكيب البوليمرات والكوبوليمرات ودراسة نسبة الانتظام الفراغى (التكتيكية) Tacticity . ويوضح الرسم التالى اختلاف طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (مثيل ميثا اكريلات) باختلاف تكتيكية البوليمر .



طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (مثيل ميثا اكريلات)

## الأطياف فوق البنفسجية Ultraviolet spectra

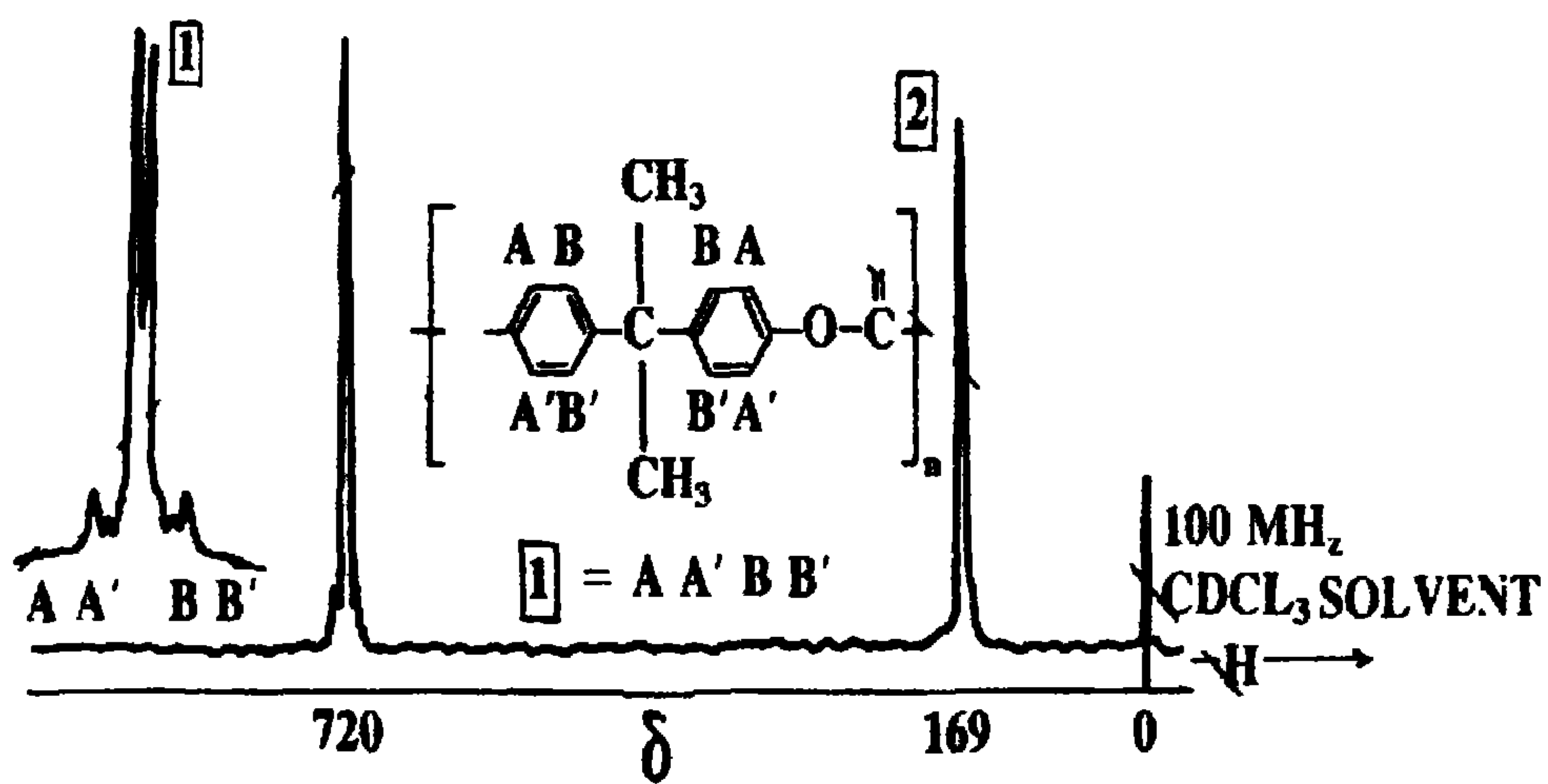
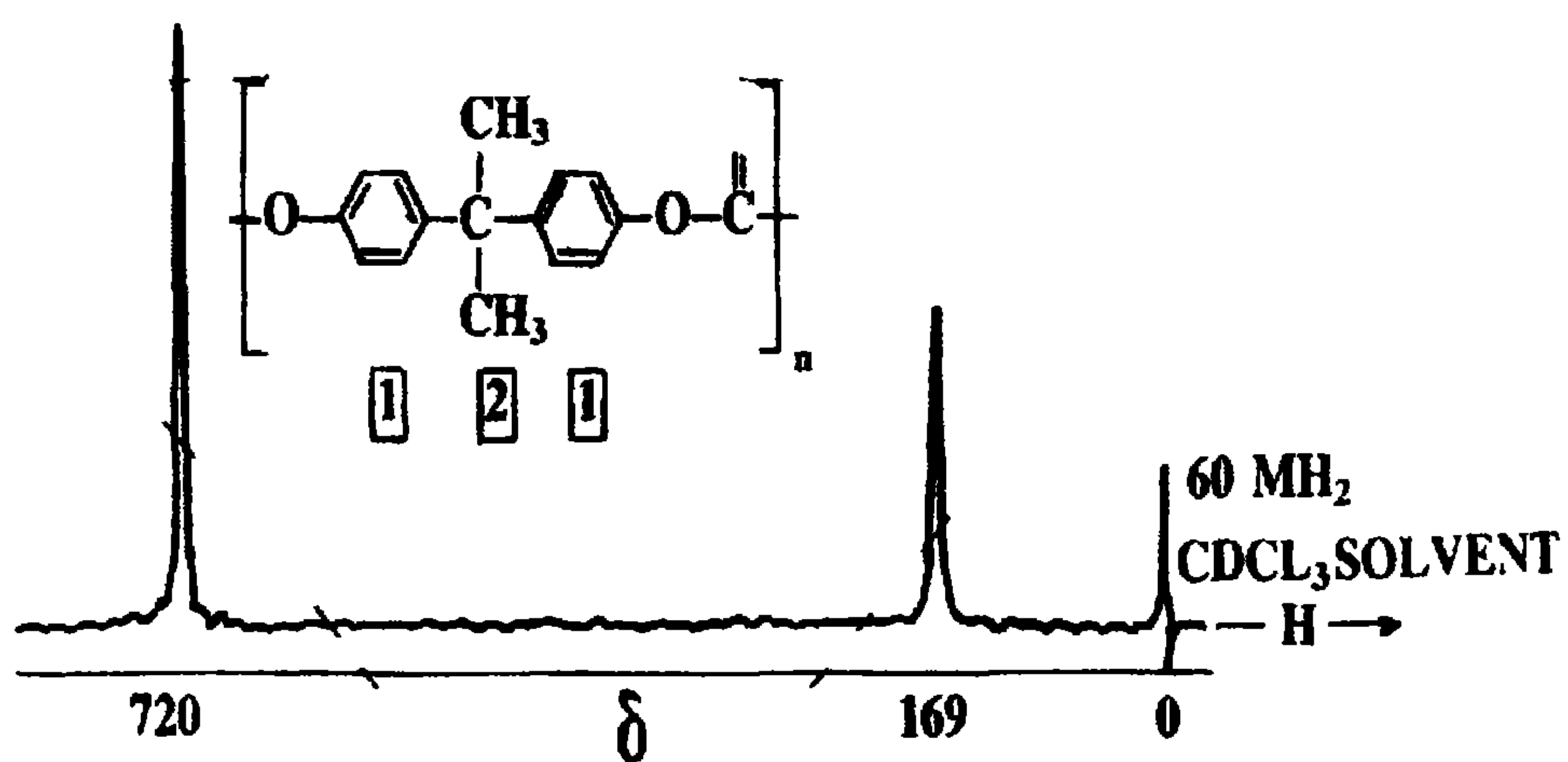
تختلف أطياف الأشعة فوق البنفسجية عن أطياف الأشعة تحت الحمراء من حيث أن حزم الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية تكون واسعة وعريضة الأمر الذي يسبب أحياناً تداخل امتصاصات المجاميع . وانطباقها على بعضها ، وهذا يحدد من الاستفادة من أطياف الأشعة فوق البنفسجية لأغراض التحليل . ومع ذلك فلها بعض الاستخدامات التحليلية وخاصة لتشخيص وتحليل بقايا المونوميرات في البوليمر ، أو لتعيين نسبة مضادات الأكسدة المضافة إلى البوليمر ، أو المواد الصبغية والملونة أو غيرها من المواد المضافة إلى البوليمر .

## أطياف الرنين المغناطيسي

### Nuclear magnetic resonance (NMR)

أن التحليل الطيفي بواسطة جهاز طيف الرنين المغناطيسي (NMR) من أهم الطرق الطيفية الفعالة اليوم في تحليل وتشخيص البوليمرات فالـ NMR يستخدم في تعيين تراكيب البوليمرات وفي الحصول على الكثير من المعلومات عن التركيب الفراغي للبوليمر وفي دراسة تكتيكية البوليمرات.

ويمكن الاستفادة من أطياف الرنين المغناطيسي في تعيين نسبة البلورة وفي الحصول على بعض المعلومات عن طبيعة الحركة الجزيئية للسلاسل البوليمرية في الحالة الصلبة وفي التحليل الكمي للمركبات . والشكل التالي يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للبولي كاربونات باستخدام الكلورفورم كمذيب .

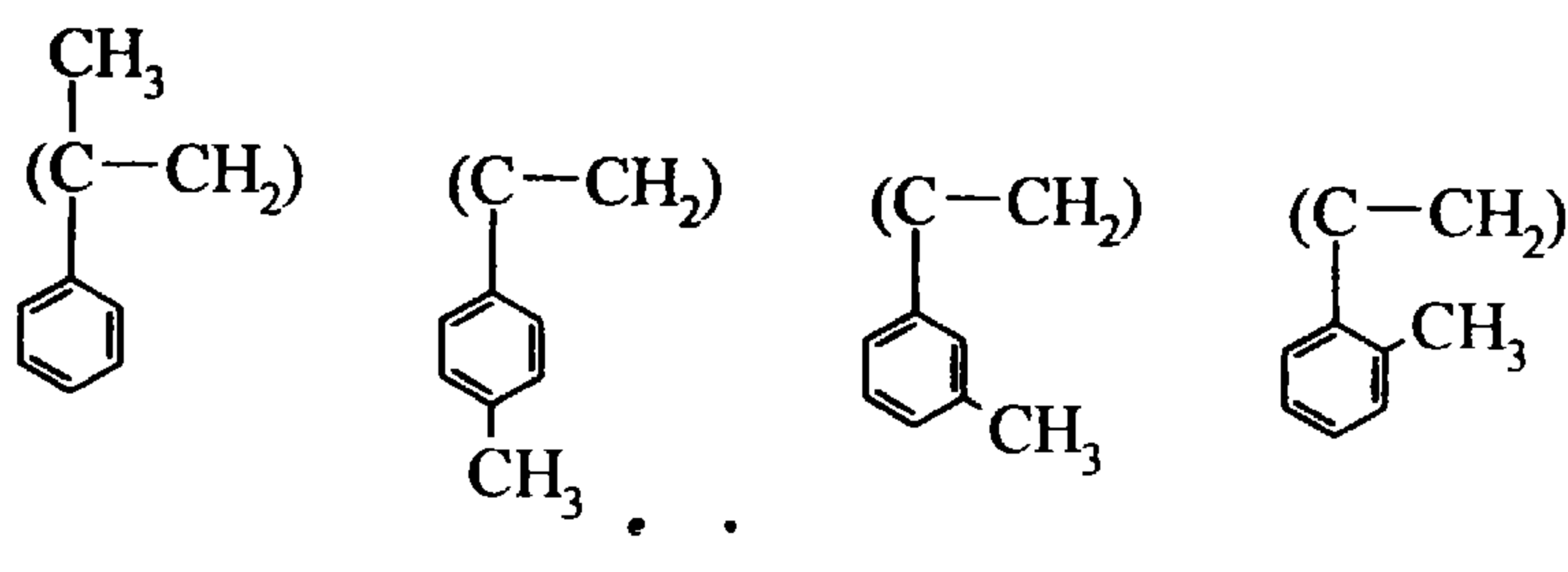


طيف الرنين النووي المغناطيسي للبولى كاربونات باستخدام الكلوروفورم كمذيب

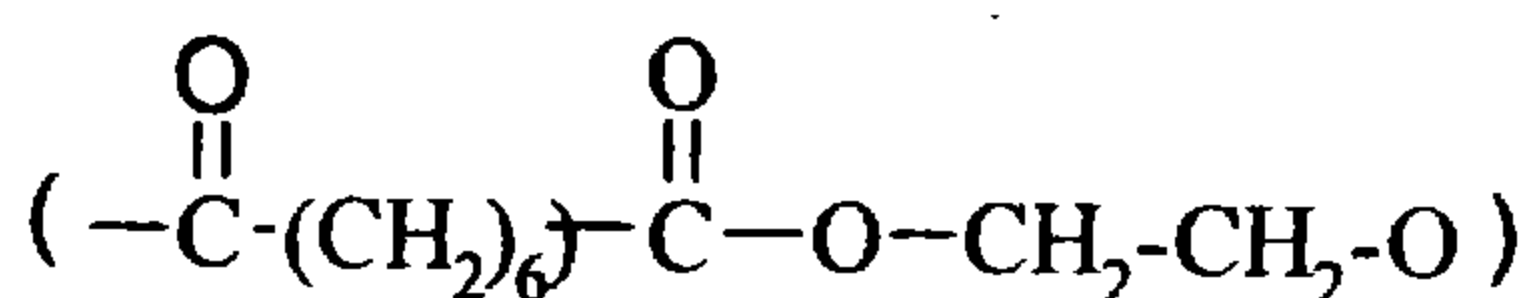
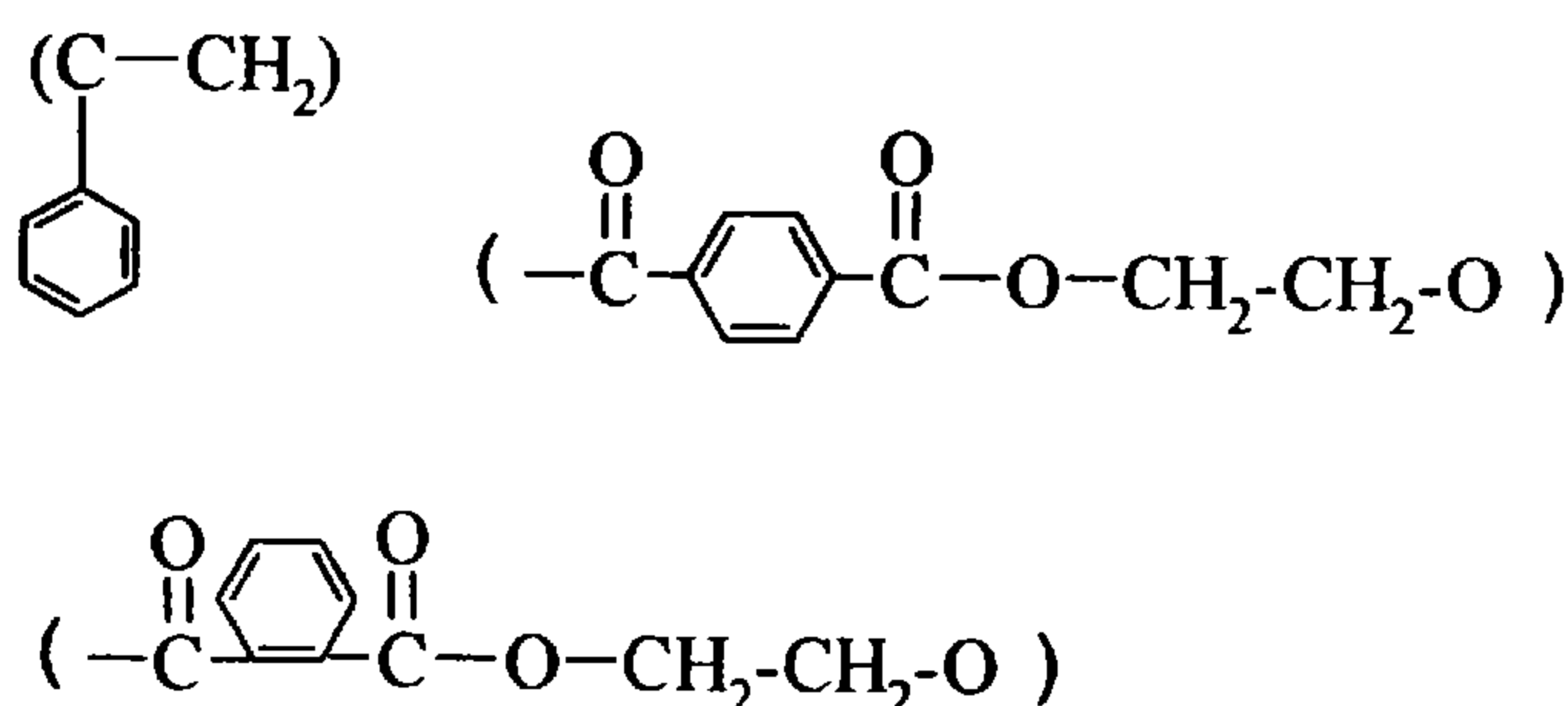
## الأسئلة

1 : رتب البوليمرات الآتية حسب درجة انتقالها الزجاجية مبيناً الأساس الذي اعتمدت عليه في تصنيفك .

(أ)

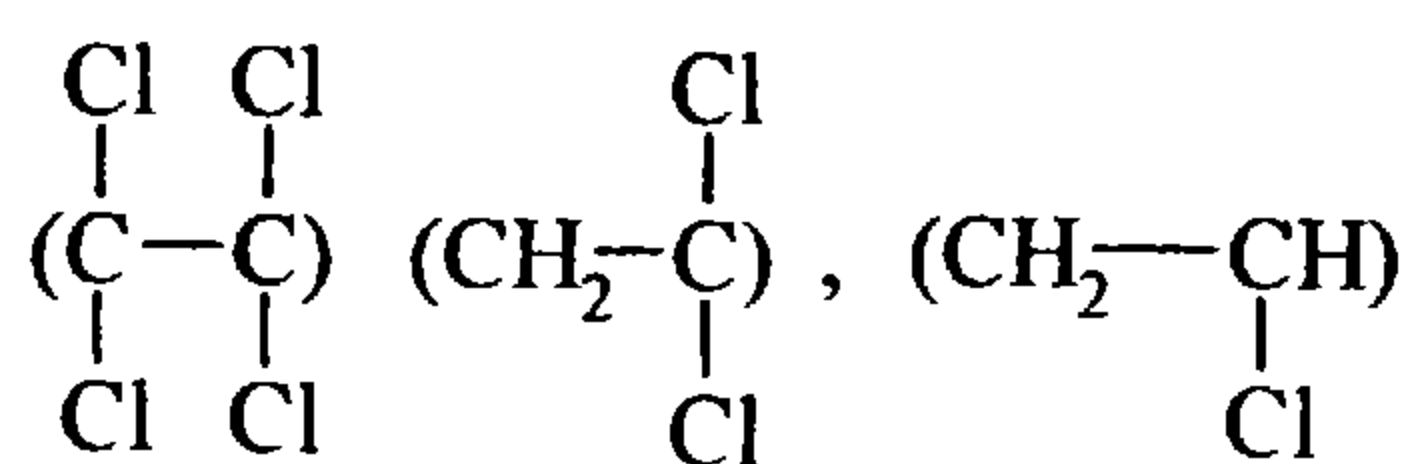


(ب)



(جـ) بولي بروبلين ايزوتاكتيكي ، بولي بروبلين ايزوتاكتيكي ، بولي بروبلين ايتاكتيكي ، بولي بروبلين سينديوتاكتيكي .

(د)



(هـ) بولي اثيلين ذو وزن جزيئي 10,000 و 30,000 .

2 : رتب البوليمرات المذكورة فى السؤال الأول حسب درجة انصهارها البلورية إذا كانت متبلورة .

3 : كيف تفسر فعل كل من المركبات الآتية كمواد مضادة للأكسدة .

- 1- بارا بنزوكوينون .
- 2- 2-هيدروكسي بنزوفينون .
- 3- 2،4،6- تراي بيوتيل ثالثي - فينول .

4 : علل ما يأتي :

1- تضاف نسبة عالية من الكربون إلى المطاط المستخدم فى صناعة إطارات السيارات .

2- تضاف نسبة من الملدنات إلى بولي كلوريد الفايثيل فى الكثير من الاستخدامات .

3- تمتاز البوليمرات المطاطية بدرجة عالية من الاستطالة .

5 : عرف درجة حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمر وأشرف طرق تعيينها؟

6 : لو أعطيت نموذجاً من بوليمر كي تحلله تحليلاً كاملاً من حيث :

أ - العناصر الداخلة فى تكوين البوليمر .

ب- النسبة المئوية لكل عنصر .

ج- الصفات الفيزيائية للبوليمر .

د - التركيب الكيميائي للسلسلة البوليمرية .

هـ- التنظيم الفراغي وتاكتيكية المجاميع المتصلة بالوحدة المتكررة .

أكتب الخطوات اللازمة لإجراء دراسة من هذا النوع مع شرح كل تجربة أو فحص تذكره بشكل واضح .

7 : ما هي أهم المشاكل التي تصادف استعمال طيف الرنين النووي المغناطيسي في دراسة البوليمرات .

## **الباب الخامس**

### **اللمرة التكثيفية**





## الباب الخامس

### البلمرة التكثيفية

## Condensation Polymerisation

تنشأ هذه البوليمرات من بلمرة مونومير واحد أو أكثر على شرط أن يحتوى كل مونومير على مجموعتين دالتين functional groups ، فى حالة تحضير البوليمرات الخيطية Linear polymers ، وعلى أكثر من مجموعتين لتحضير البوليمرات المتشابكة Crosslinked Polymers .

وفى حالة البلمرة التكثيفية ترتبط جزيئات المونوميرات مع بعضها لتكوين الداي مير والتراي مير والتترامير ... وهكذا ، أى أن المونومير يختفى منذ المراحل الأولى من التفاعل مؤلفاً جزيئات مؤلفة من وحدات تركيبية متعددة Oligomers ، ثم ترتبط هذه الجزيئات الوسطية ، فيتضاعف طول السلاسل البوليمرية وذلك فى المراحل الأخيرة من التفاعل مكونة جزيئات بوليمرية ذات أوزان جزيئية عالية.

وتمتاز البوليمرات التكثيفية بشكل عام بوجود مجاميع رابطة Interlinkage groups بين الوحدات التركيبية ويعتبر هذا الاختلاف جوهري بين بوليمرات الإضافة والبوليمرات التكثيفية ، ويوضح الجدول المجاميع الرابطة لبعض البوليمرات التكثيفية .

ولقد وجد إن الحركية Kinetics التى تتم بها البلمرة التكثيفية تختلف إلى حد كبير عن حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل ، ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل تنشأ كل جزيئة بوليمرية من مركز فعال وبتفاعل متسلسل واحد

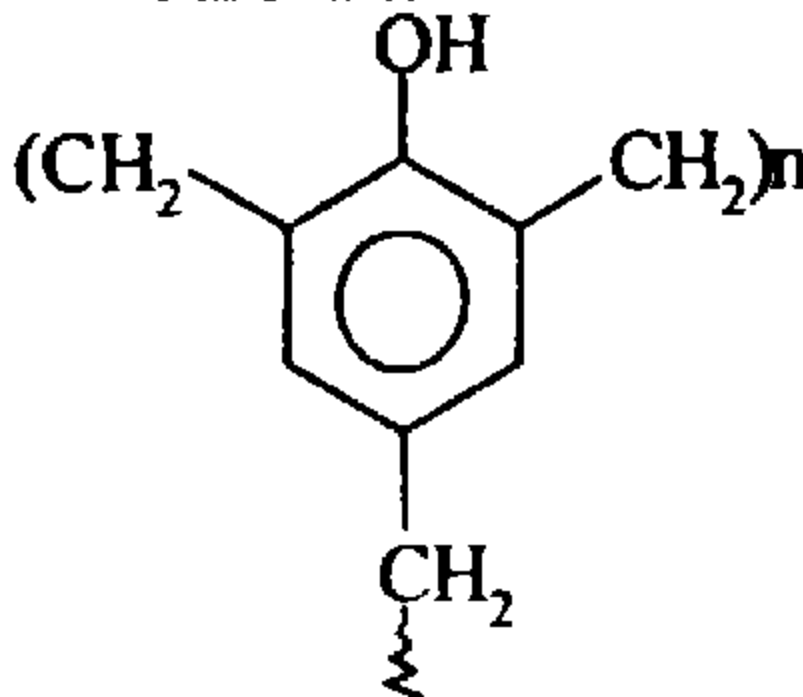
وفى وقت قصير جداً وعندما ينتهي التفاعل المتسلسل فإن الجزيئية البوليمرية لا تعاني أية تفاعلات أخرى عدا تفاعلات انتقال السلسلة النامية Chain tranfer .

وعلى ذلك ، ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل لا يحصل هناك أى تغير فى الوزن الجزيئي بعد أن يتكون البوليمر ، بينما فى البلمرة التكثيفية فإن جزيئة البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة، ففي المراحل الأخيرة فقط تحدث معظم التفاعلات بين جزيئات البوليمر المتوسطة الوزن وبذلك فإن الوزن الجزيئي فى هذا النوع من البلمرة يزداد كلما استمرت عملية البلمرة .

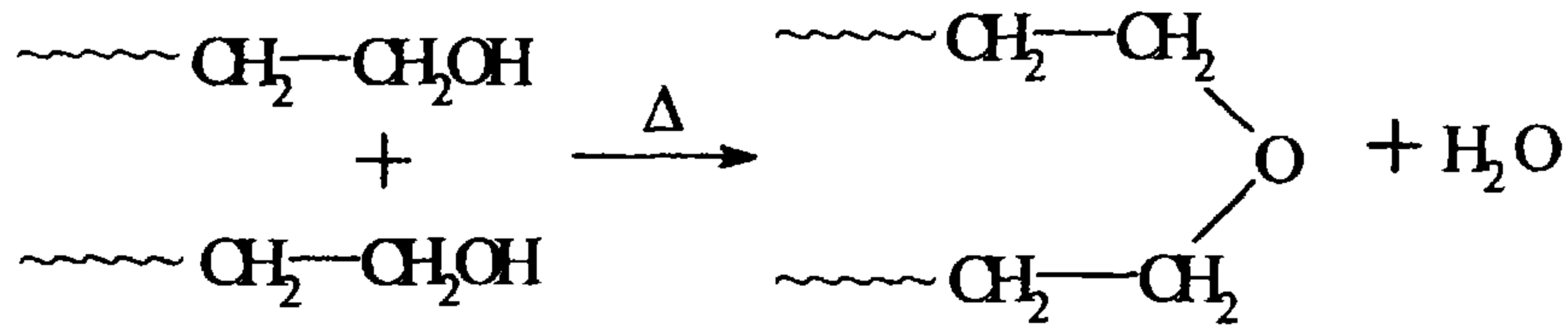
#### جدول تركيب بعض البوليمرات التكثيفية

البوليمر	التركيب الكيميائي للوحدة المتكررة	المجموعة الرابطة Interlinkage group
بولي استر Polester	$\text{HO} \left( \text{OC} - \text{R} - \text{CCOOR}' - \text{O} \right)_n \text{H}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$
بولي كربونات Polycarbonate	$\left( \text{RO} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} \right)_n$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O} \end{array}$
بولي أميد Polyamide	$\text{H}(\text{NR} - \text{N} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}' - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - )_n \text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$
بولي ايثر Polyether	$(\text{R} - \text{O})_n$	$-\text{O}-$
بولي اسيثال Plyacetal	$\left( \text{O} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}} - \text{O} \right)_n$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$

تابع جدول تركيب بعض البوليمرات التكثيفية :

$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{—}$	$\text{H (OR - }\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OC - NH - R' - )}_n \text{NCO}$	بولي يوريثان Polyurethane
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{—}$	$\left( \overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH} \right)_n$	بولي يوريا Polyurea
$\text{—C—O—C—}$	$\left[ \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{—O} \right]_n$	سليلوز Cellulose
$\text{—CH}_2\text{—}$		راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol- Formaldehyde resin
$\text{—S—}$	$(\text{R—S})_n$	بولي كبريتيد Polysulphide
$\text{—Si—O—}$	$\text{HO } \overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{Si}}} \text{—O—}_n \text{H}$	بولي سايلوكسان Polysiloxane
$\text{—N—CH}_2\text{—}$	$\left( \text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—CH}_2\text{—} \right)_n$	راتنجات - اليوريا فورمالدهيد Urea-Formaldehyde resin

وعند تحضير البولي استرات حيث أن جزءاً من مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في الكحول ربما تخرج بشكل ماء كما هو مبين في المعادلات الآتية:



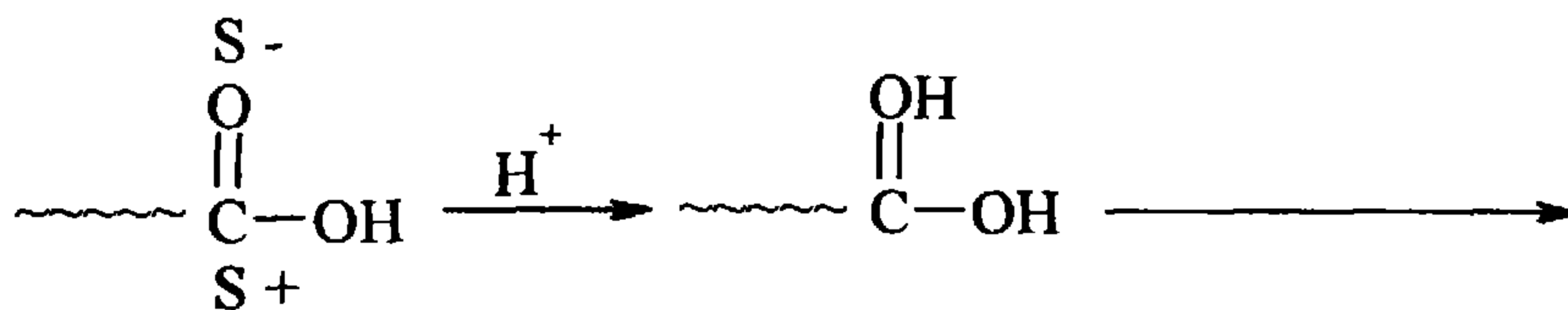
### تصنيف تفاعلات البلمرة التكثفية

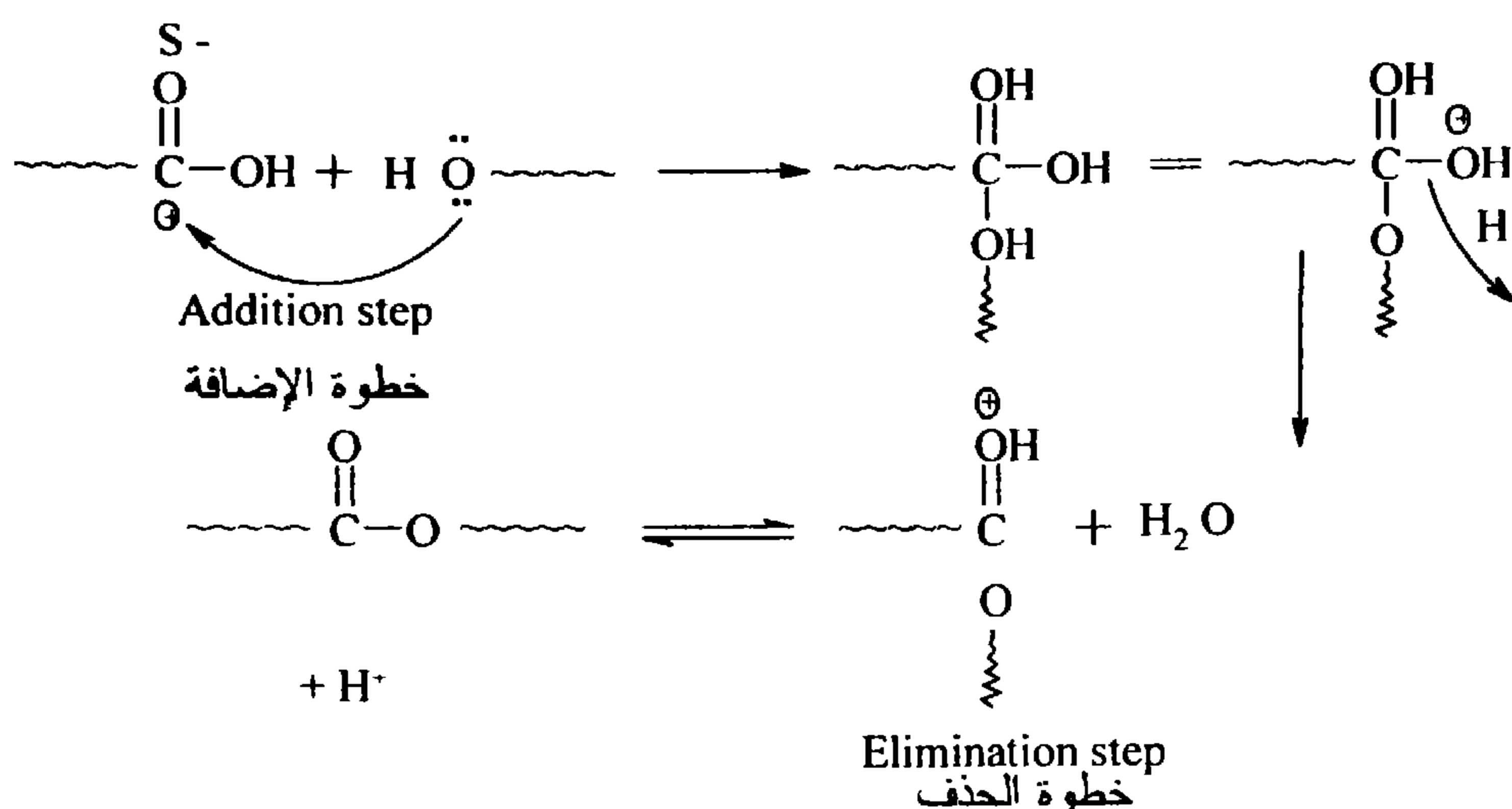
## Classification of Condensation Polymerisation Reactions

التفاعلات التي تحتوي ميكانيكية الإضافة إلى الكربونيل ثم الحذف :

### Reactions Involving Addition – Elimination to the Carbonyl Group

يتضمن التفاعل خطوتين أساسيتين هما خطوة الإضافة إلى الرابطة المزدوجة لمجموعة الكربونيل في الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها لتكوين مركب وسطي غير مستقر ، وتلى ذلك خطوة الحذف حيث يتجزأ المركب الوسيط ويفقد جزيئات صغيرة تعتبر نواتج ثانوية كما يلي :

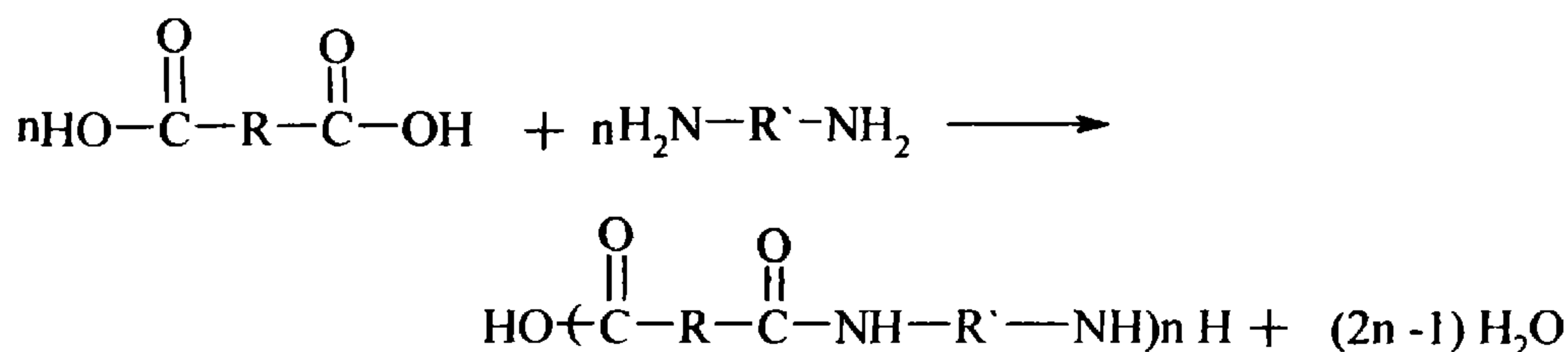




ويشمل هذا الصنف عدداً كبيراً من التفاعلات أهمها :

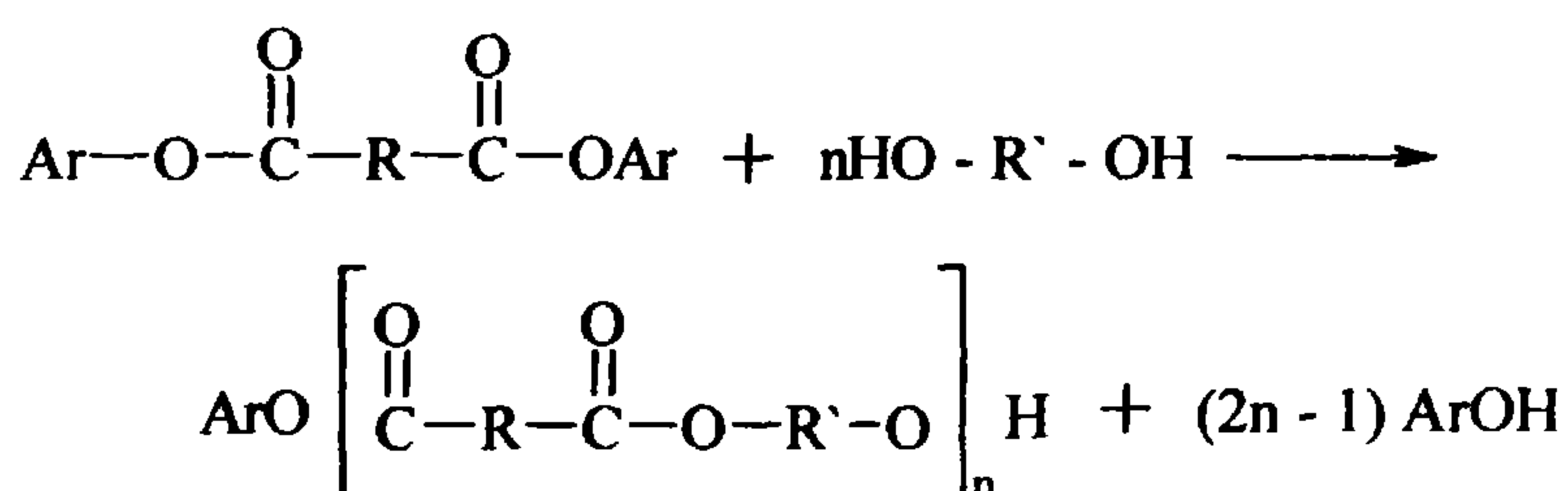
### أولاً : تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية الثنائية القاعدة مع المركبات الثنائية الأمين :

لتكوين البولي أميدات Polyamides . يمكن إسراع هذه التفاعلات باستعمال بعض العوامل المساعدة مثل الأحماض القوية أو أملاحها ينجز التفاعل بتسخين المواد المتفاعلة فيتكون الماء كناتج عرضي ويزال من وسط التفاعل تحت ضغط مخلخل .



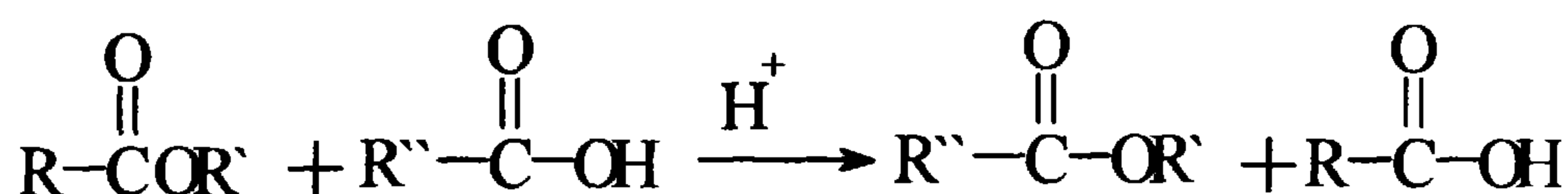
### ثانياً : تبادل أو انتقال الاستر :

يتم هذا التبادل عادة بوجود عامل مساعد قاعدي أو حامضي ، ومن القواعد المستخدمة كعوامل مساعدة :  $\text{PbO}$ ,  $\text{Mg(OR)}_2$ ,  $\text{R - ONa}$  ، وبورات الخارصين  $\text{Zn(BO}_3)_2$  وغيرها . ويسمى التفاعل هذا أحياناً بالتحلل الكحولي Alcoholysis أى تفاعل الكحول (من الأفضل اليفاتي) مع الإستر (نو جزء كحولي أروماتي) يتم هذا النوع من التفاعل:



### ثالثاً : تبادل مجموعة الأسيل فى الاسترات :

يتم هذا التفاعل بين أستر وحامض كربوكسيلي بوجود عامل مساعد حامضي عادة حيث يحدث تبادل بين مجموعة الاسيل ( $\text{R - CO}$ ) العائد للأستر والحامض كما يلي :

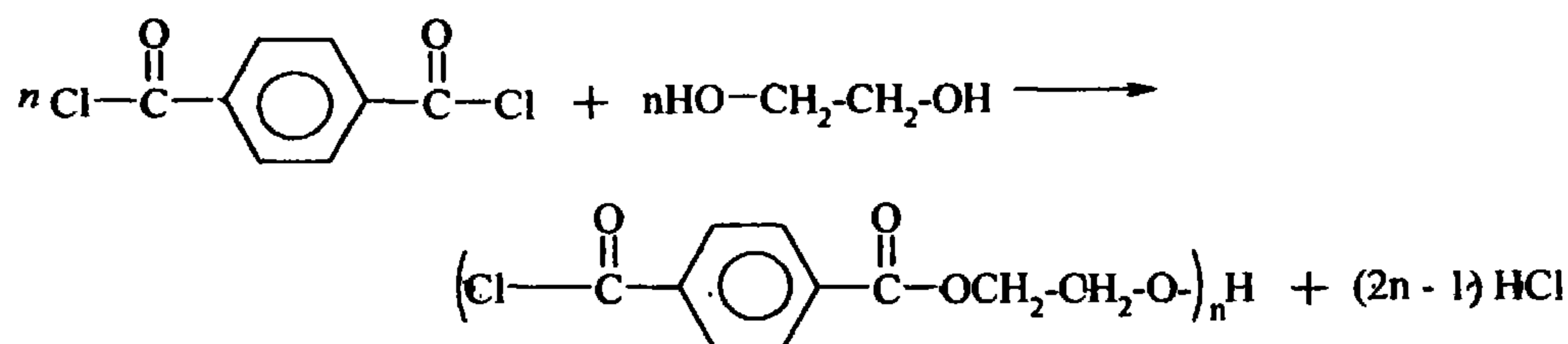


### رابعاً : تفاعل الكلوريدات الحامضية الأحماض اللامائية :

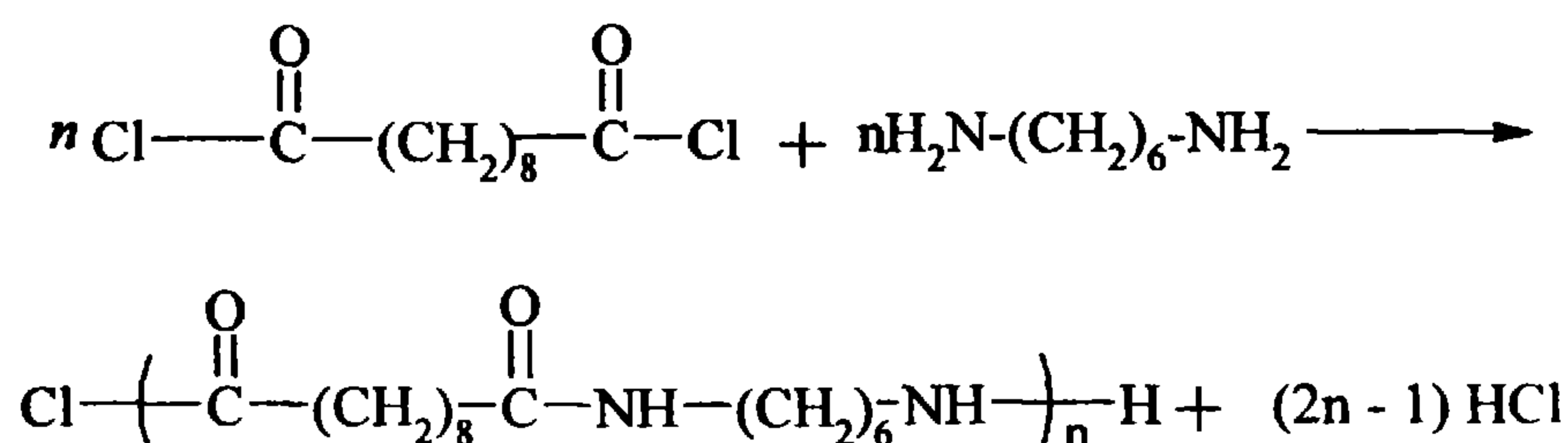
#### Reactions of acid chlorides and anhydrides

تمتاز كلوريدات الأحماض Acid chlorides والأحماض اللامائية Anhydrides بفعاليتها الشديدة للتفاعل مع الجلايكولات أو المركبات الثنائية

الأمين لتكوين البولي استرات أو البولي اميدات على التوالي كما فى  
المعادلات الآتية :

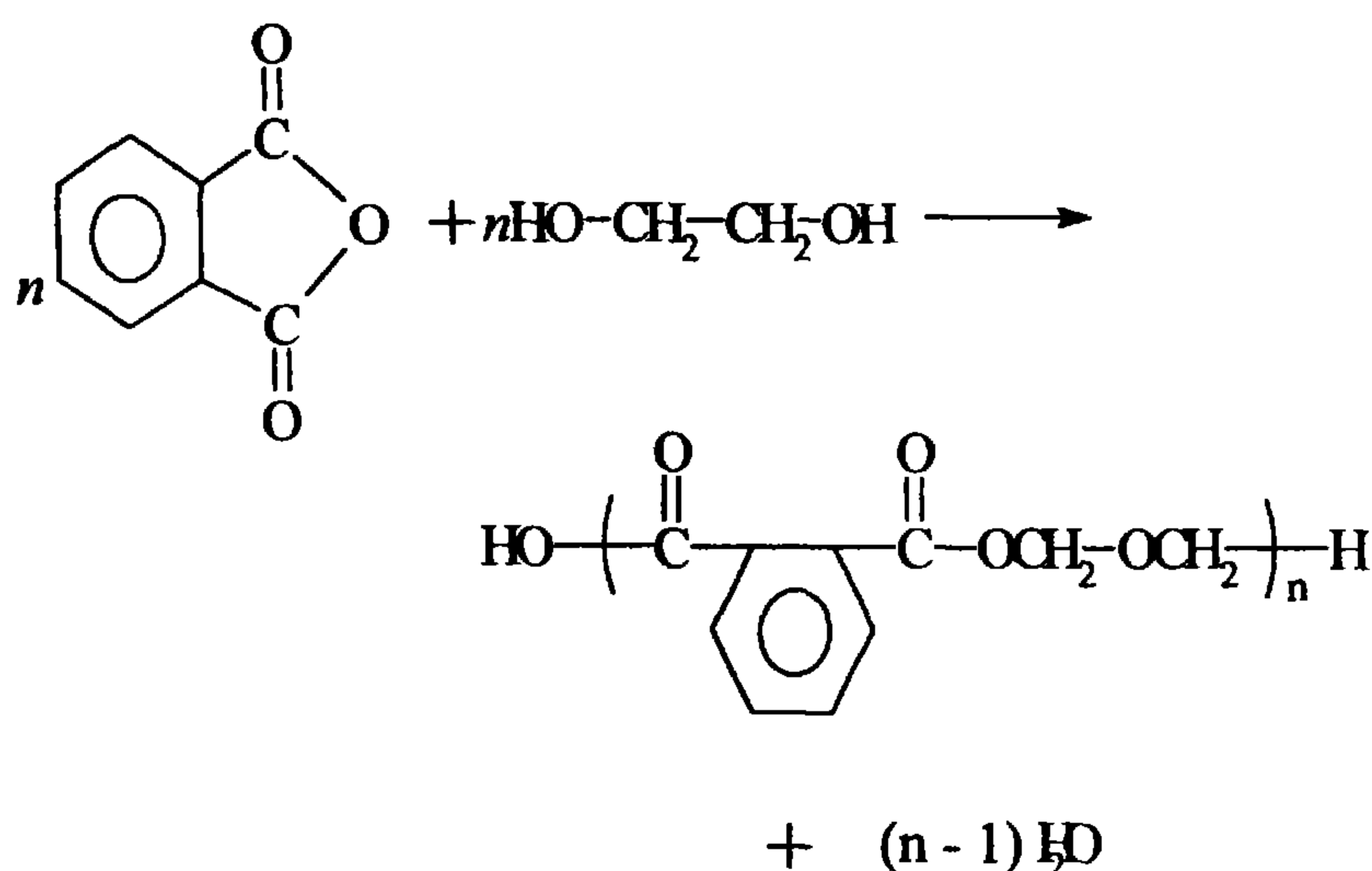


بولي (تيرفتالات الاثيلين)



نايلون 106

إن تفاعلات الأحماض مع الجلايكولات مستعملة بكثرة لغرض إنتاج  
الراتنجات الالكيدية Alkyde resins . ولعل أهم هذه التفاعلات هو تفاعل  
حامض الفثاليك اللامائي Phthalic anhydride مع جلايكول الاثيلين :



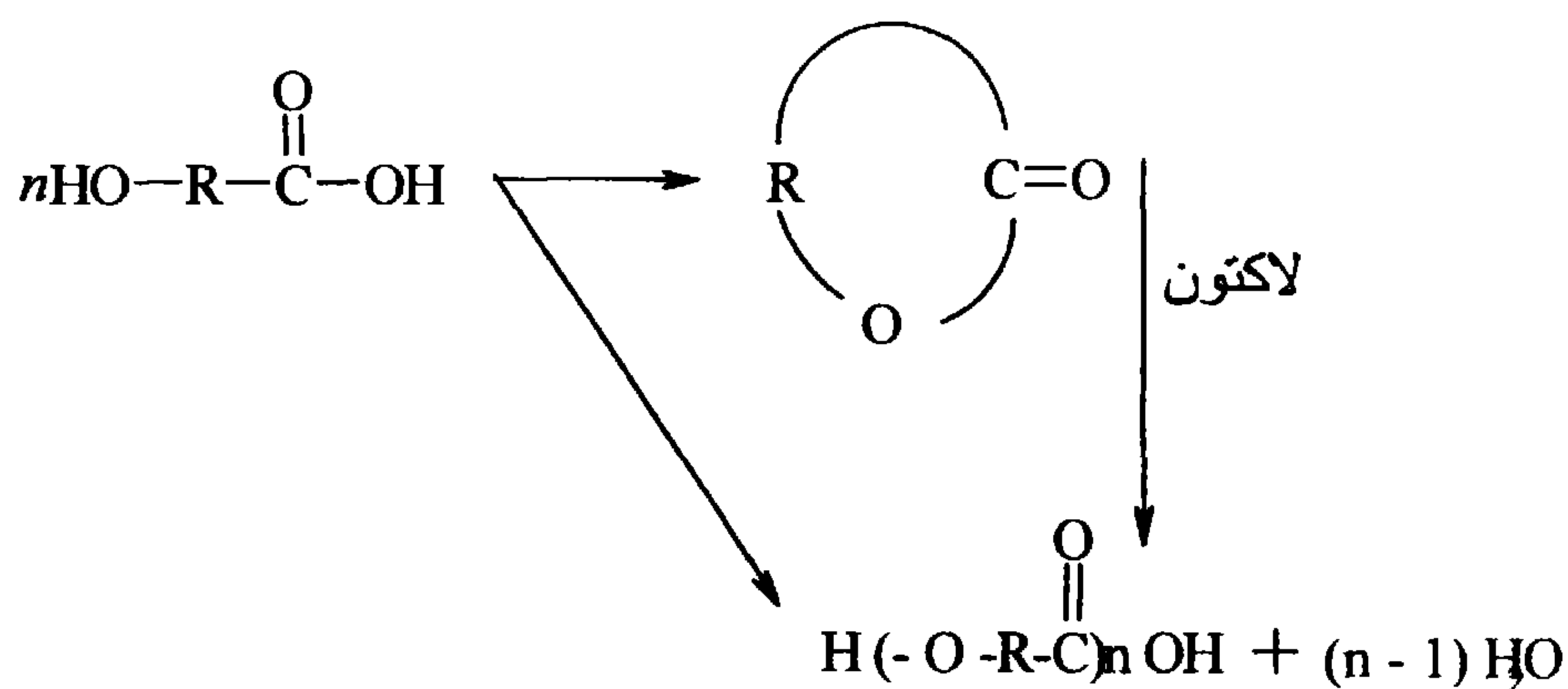
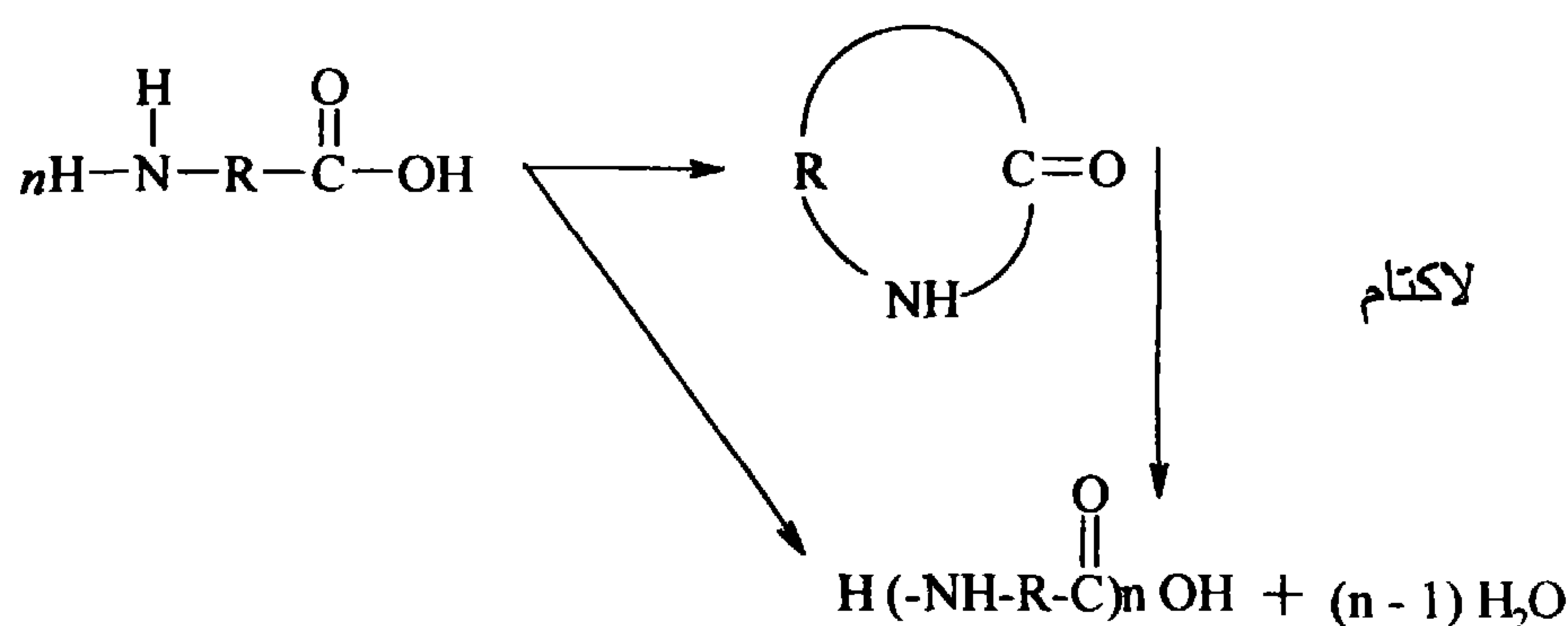


## تفاعلات البلمرة التكثيفية

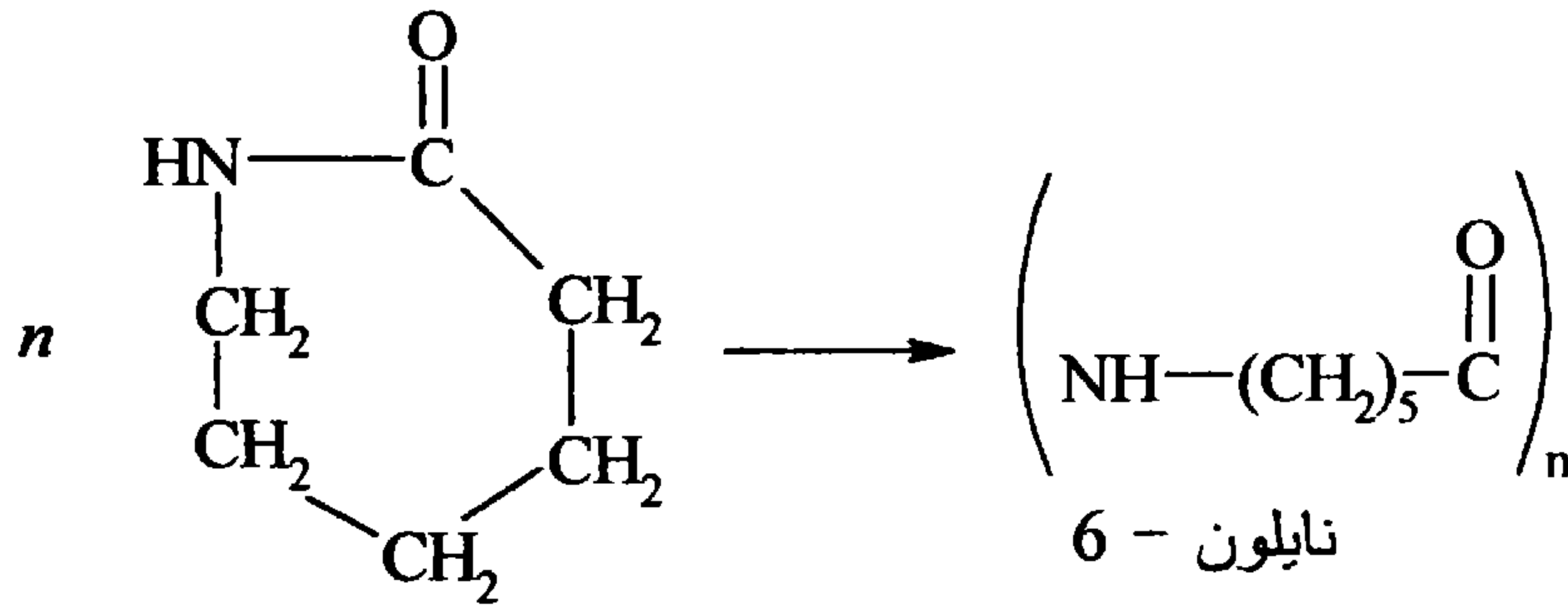
أ- تفاعلات البلمرة المتضمنة تكوين مركبات حلقية إضافية إلى السلاسل المفتوحة

### Reactions involving the formation of cyclic compounds versus polymeric chains

من الأمثلة على ذلك مونوميرات الأحماض الامينية Amino acids وأحماض الهيدروكسي الكربوكسيلية Hydroxycarboxylic acids التي بإمكانها أن تكون السلاسل البوليمرية أو مشتقات الاكتام Lactam واللاكتون Lactone الحلقية على التوالي وكما هو مبين في التفاعلين الآتيين :



أما العامل الذي يحدد نوعية الناتج فهو حجم الحلقة المتكونة أى ثبات الحلقة وكذلك وظروف التفاعل . إن المركبات الحلقية المتكونة يمكن تحويلها إلى بوليمرات ذات سلاسل طويلة تحت ظروف معينة كما هو الحال عند تحضير النايلون-6 من الكايرولاكتام :

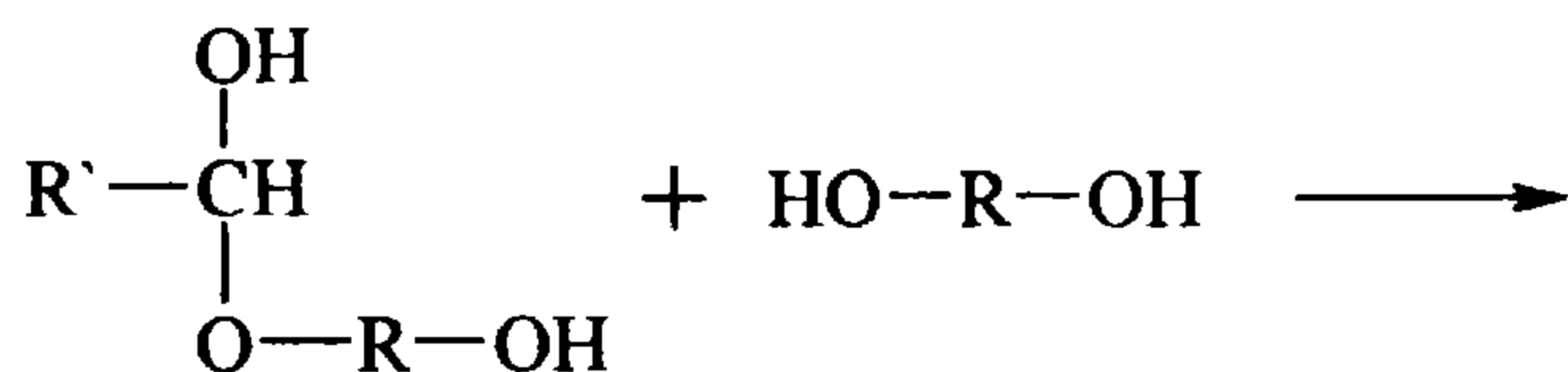
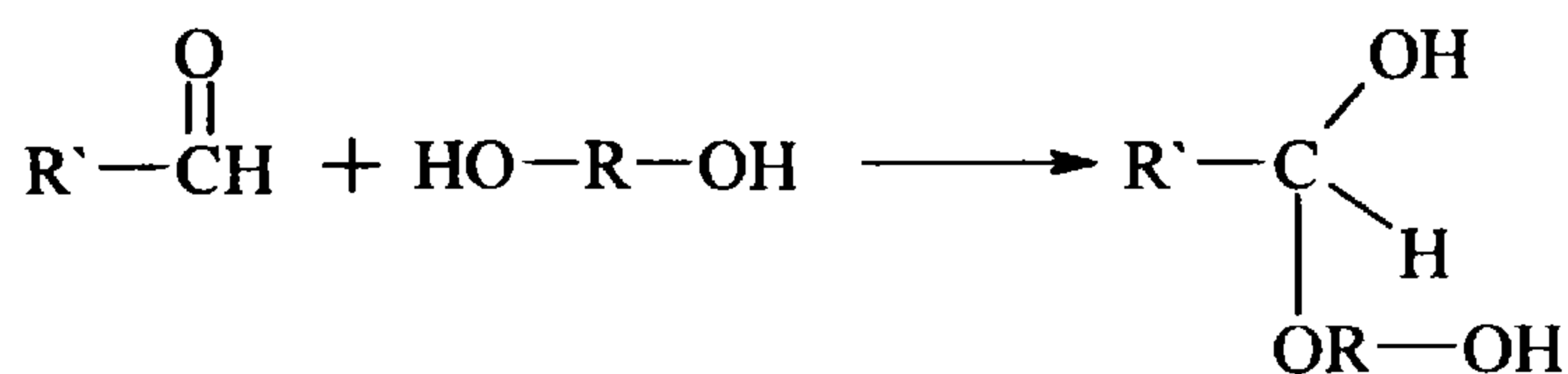


## 2- تفاعلات مجموعة الكربونيل المتضمنة على الإضافة ثم التعويض :

### Carbonyl addition – substitution reactions

وأن أهم تفاعلات هذا الصنف من البلمرة هي تفاعلات الالديهايدات مع الكحولات ، والتي تتم بخطوتين خطوة الإضافة إلى الرابطة المزدوجة فى مجموعة الكربونيل ، ثم تتبعها خطوة التعويض Substitution .

وهذا النوع من التفاعل يستخدم لتحضير بعض البوليمرات كالبولي اسيتالات وراتنجات الميلامين - فوروم الدهيد melami-formaldehyde ، وراتنجات الفينول فورمالدهيد phenol formaldehyde resin وراتنجات اليوريا فورمالدهيد Urea formaldehyde resin ويمكن توضيح خطوتي الإضافة والتعويض فى المعادلات التالية لتحضير البولي استيال :

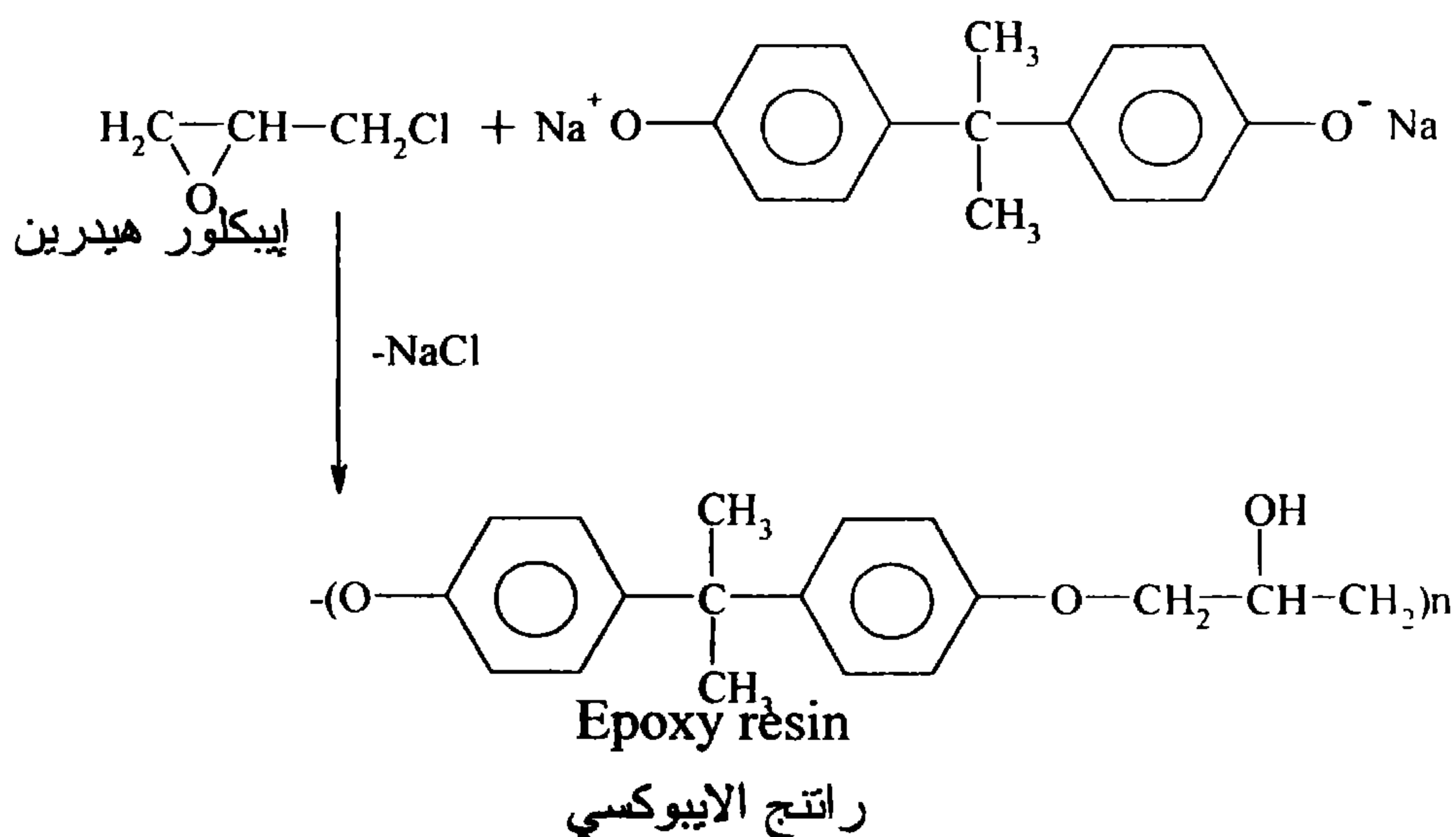


بولي اسيٲال Poly acetal

### 3- تفاعلات التعويض النيوكلوفيلية :

#### Nucleophilic substitution reactions

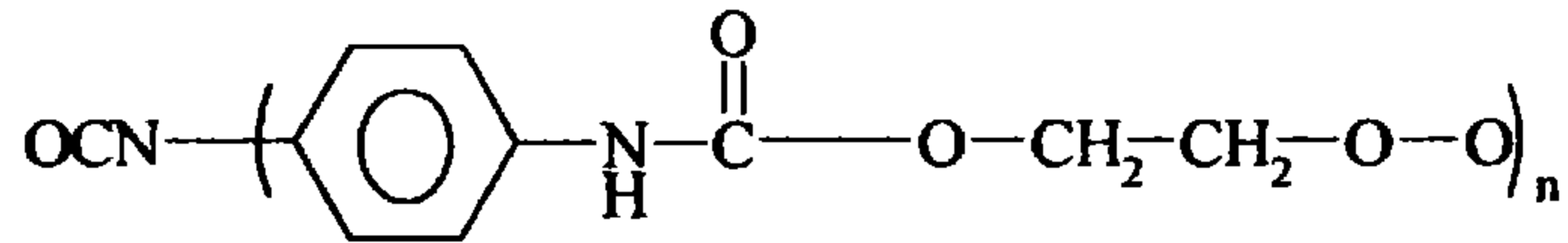
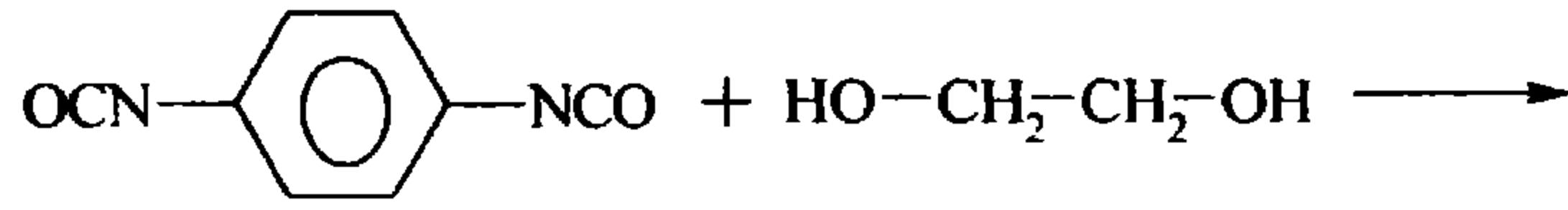
تستعمل هذه التفاعلات في تحضير عدد من البوليمرات أهمها هي راتنجات الايبوكسي Epoxy resins تحضر من الايبوكسيدات بوجود عوامل مساعدة نيوكلوفيلية كقواعد لويس مثلاً :



#### 4- تفاعلات الإضافة إلى الرابطة المزدوجة

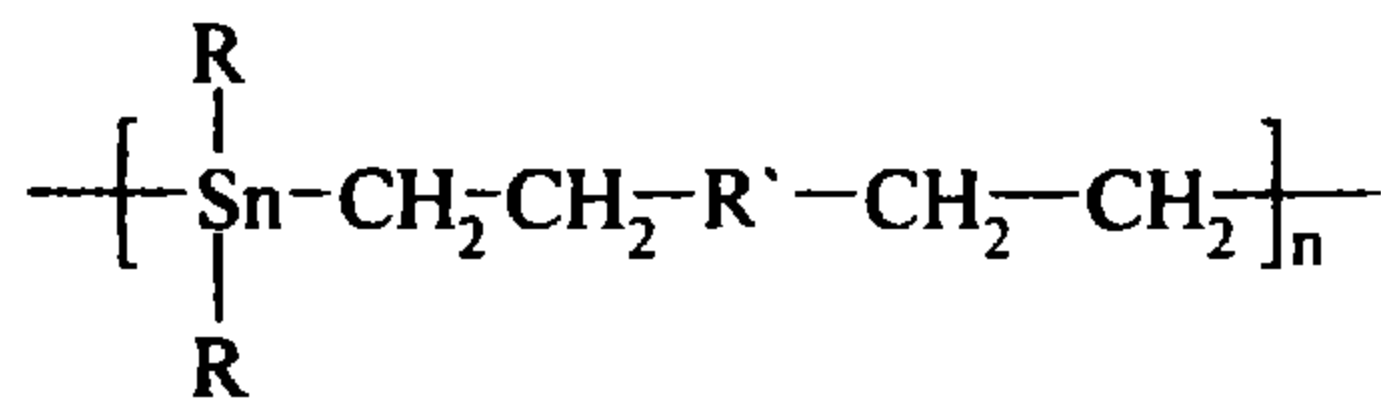
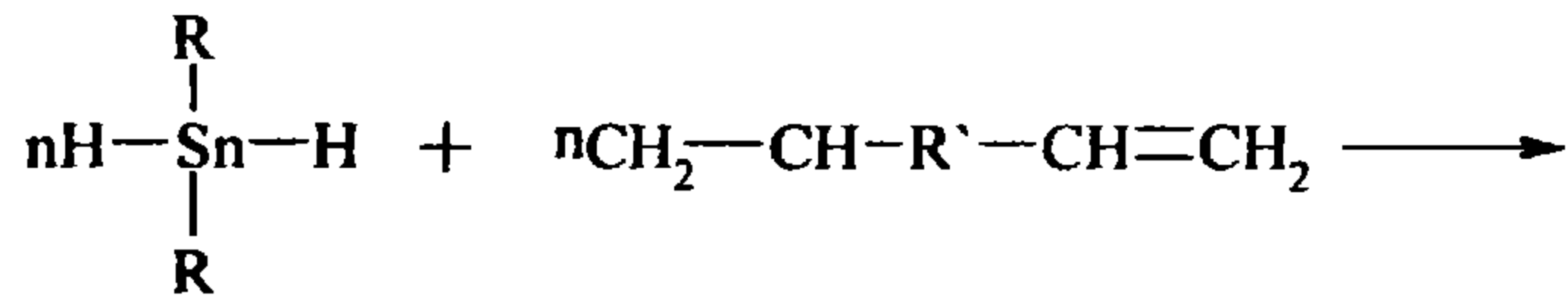
##### Double bond addition reactions

توجد بعض تفاعلات الإضافة إلى الرابطة المزدوجة يمكن بواسطتها تحضير بولمرات تكثفية ، وأهم أصناف هذه البوليمرات هو البولي يوريثات ، ويتميز بوجود مجموعة رابطة يوريثانية Urethane group بين الوحدات التركيبية ، ويحضر هذا البوليمر من تفاعل ثنائي ايزوسيانات Di isocyanate مع مركبات ثنائية الهيدروكسيل Dihydroxy compound كما في التفاعل الآتي :



بولي يوريثان poly(urethane)

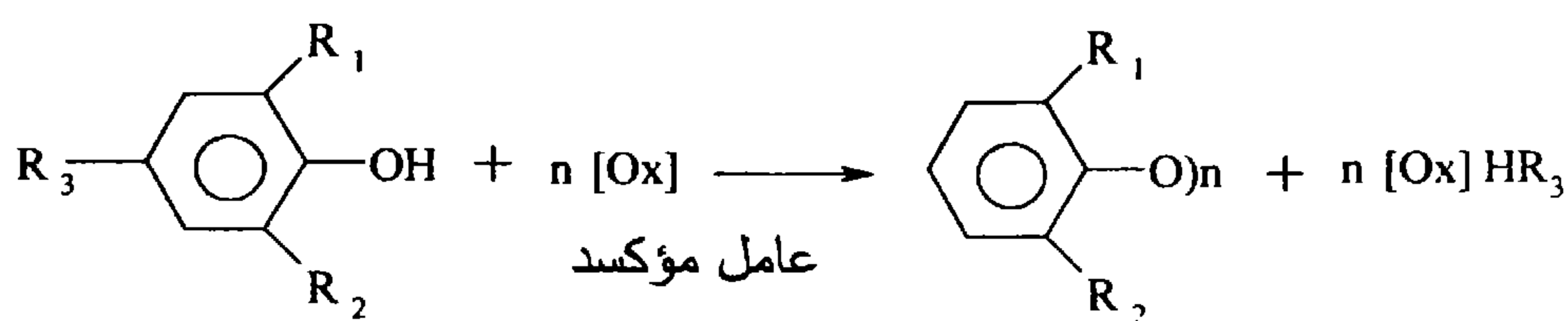
وهناك عدداً كبيراً من البوليمرات يمكن تحضيرها بواسطة هذه التفاعلات منها ، بولي يوريا وبولي ثايوкарбамات وبولي يوريلين وبولي (أوكسيد الايمائين) والبوليمرات التي تعتمد على تفاعل ديلز - ألدر وبعض البوليمرات العضوية الفلزية مثل ذلك البوليمرات الناتجة من إضافة هيدريدات الفلزات العضوية إلى الرابطة المزدوجة :



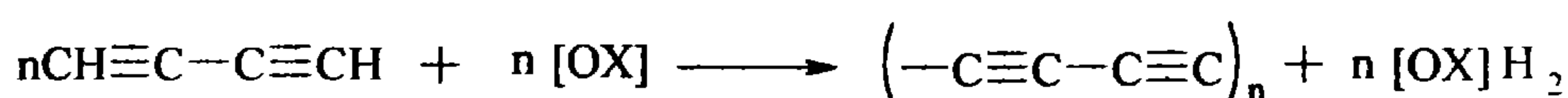
## 5- التفاعلات المتضمنة على ميكانيكية ازدواج الجذور الحرة

### Reactions involving free radical coupling mechanism

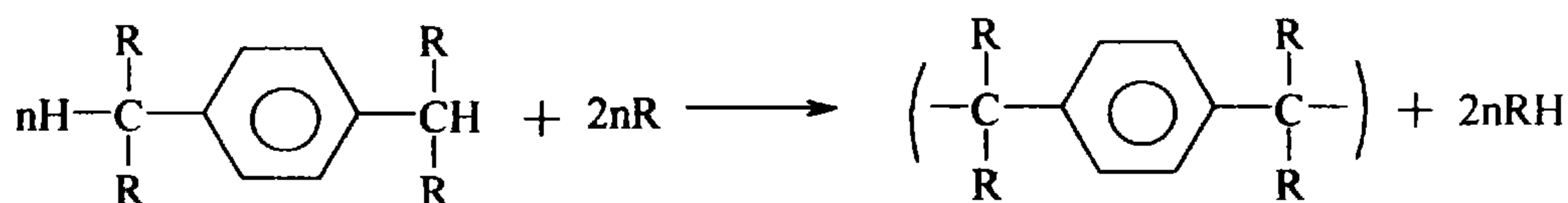
تستخدم تفاعلات ازدواج الجذور الحرة في تحضير عدد من البوليمرات التكثفية ولعل أهمها هي بولي (أريلين إيثر) والبوليمرات المحتوية وحدات استيلينية في تركيبها وبولي (أريلين الكيلدين) وغيرها ، وتبين التفاعلات أدناه نماذج لهذه الأصناف الثلاثة من البوليمرات :



بولي (أريلين إيثر)



بولي أستلين



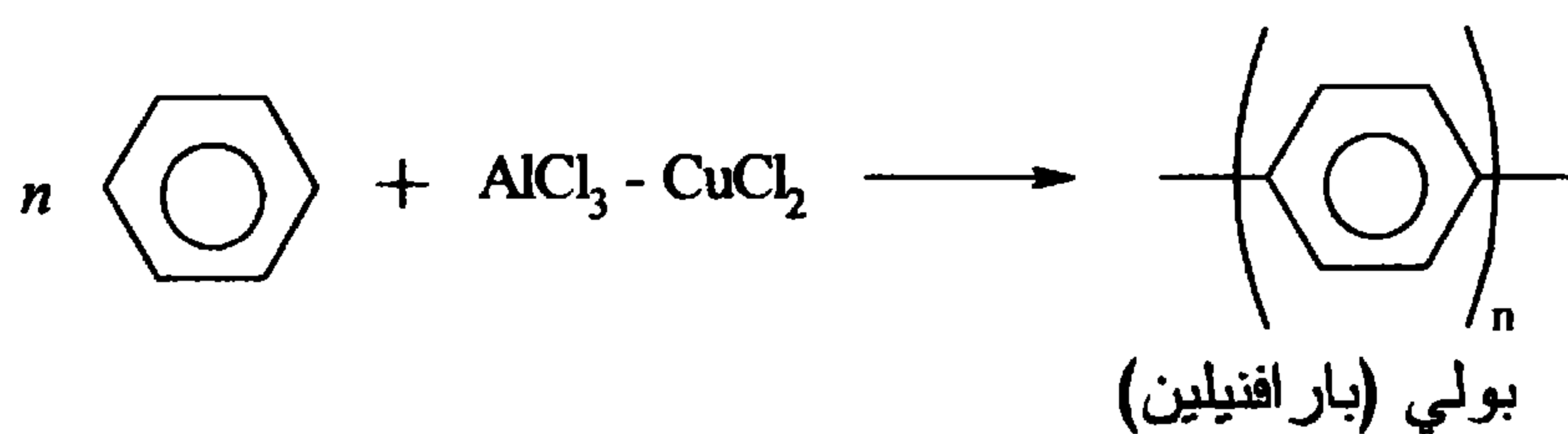
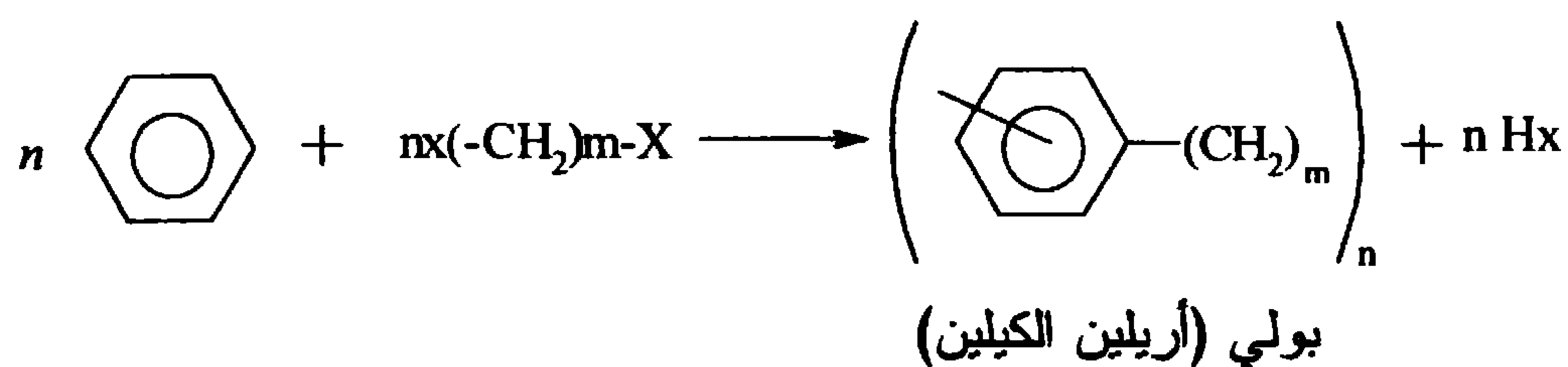
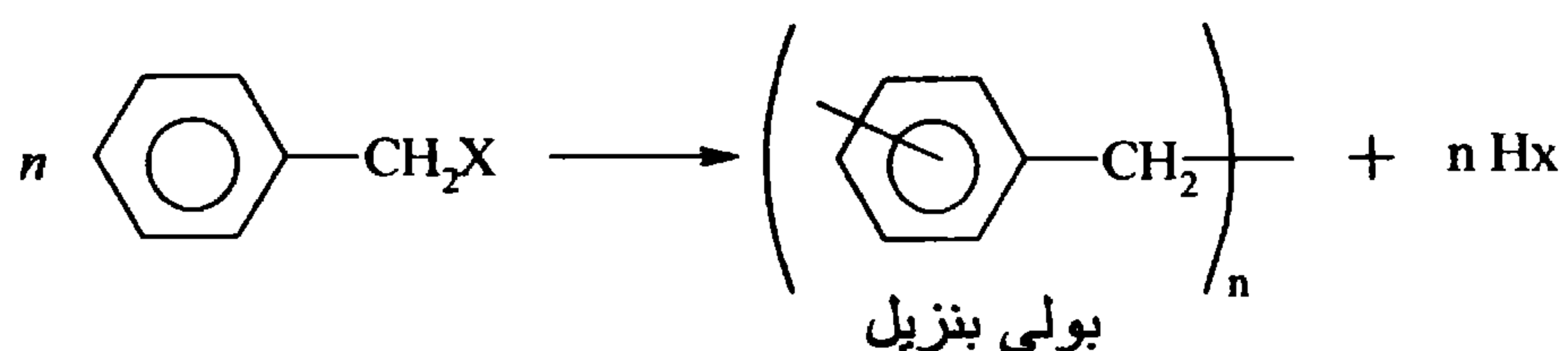
بولي (أريلين الكيلدين)

## 6- تفاعلات التعويض الالكتروفيلية للمركبات الاروماتية :

### Aromatic electrophilic – substitution reactions

وتحضر هذه البوليمرات التكثفية باستخدام عوامل مساعدة ومن النوع المستخدم في تفاعلات فريدل – كرافت . وأهم هذه البوليمرات هي البولي

بنزيل Polybenzyl ، والبولي (أريلين الكيلين) Poly (arylene-alkylene) والبولي (بارافنيلين) Poly(p-phenylene) كما في التفاعلات التالية :



## حركية البلمرة التكثيفية

### Kinetics of condensation Polymerisation

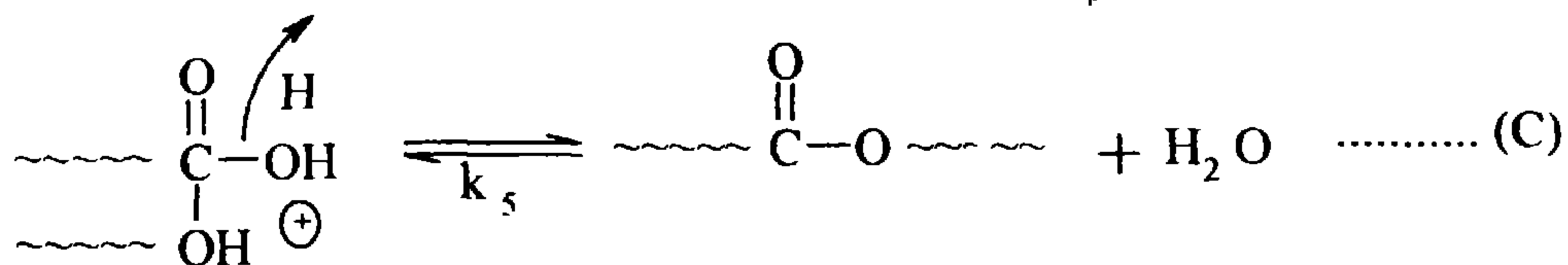
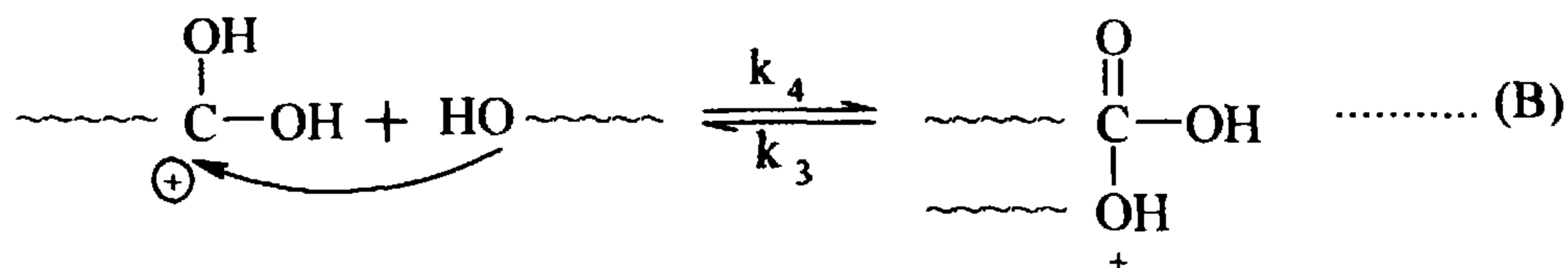
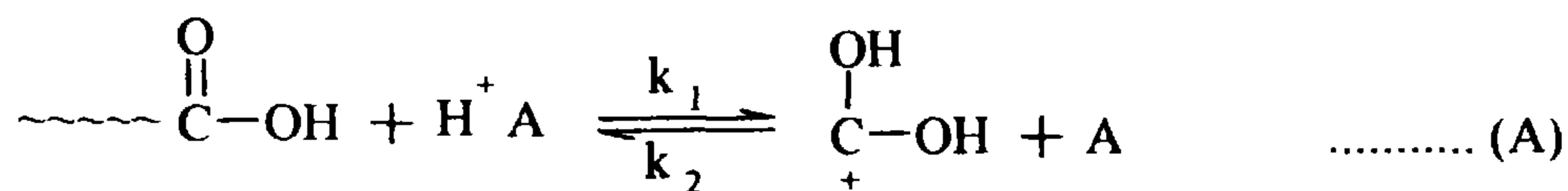
يلاحظ في البلمرة التكثيفية أن المونومير يختفى منذ المراحل الأولى من التفاعل ، فعندما تصل جزئات البوليمر إلى عشر وحدات بنائية متكررة لا تتعدى نسبة المونومير في مزيج التفاعل عن 1% . من ناحية أخرى نجد في البلمرة التكثيفية امكانية حدوث التفاعل بين أية جزيئتين في مزيج التفاعل ، وعليه فإن سرعة تفاعل البلمرة التكثيفية تتمثل بمجموعة سرع التفاعلات المختلفة التي تحدث بين الجزيئات المتباينة الحجم ، ولقد أثبتت التجارب العملية بعض الحقائق التي تتلخص فيما يلي:

1. إن فعالية المجموعتين الدالتين في جزئيات المونوميرات متكافئة في فعالية البلمرة إذا كانتا مفصولتين عن بعضهما بأكثر من ذرتي كربون.

2. إن فعالية أى من المجاميع الدالة لا تعتمد على طبيعة المجموعة الدالة الأخرى في الجزيئة سواء كانت متفاعلة أو غير متفاعلة .

3. إن فعالية المجاميع الدالة لا تعتمد على حجم الجزيئة .

ولبيان حركية البلمرة التكثيفية نأخذ تحضير البولي استرات كمثال لهذا النوع من التفاعل من المعروف بأن الاسترة البسيطة تتم عادة بوجود عوامل مساعدة حامضية حيث يتم التفاعل على خطوتين أساسيتين هما : خطوة إضافة البروتون إلى مجموعة الكاربونيل في الحامض الكربوكسيلي ، وخطوة تفاعل الكحول مع مجموعة الحامض المضاف إليها البروتون ، كما هو موضح في المعادلات الآتية :



يقصد بـ (~~~~) كافة الجزيئات التي تحمل المجاميع الفعالة الدالة إن طبيعة معظم تفاعلات التكثف بشكل عام وتفاعلات الاسترة Esterfication بشكل خاص هي من التفاعلات العكسية وتنتهي بالإتزان Equilibrium ، وللحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي يستوجب أن يسير التفاعل باتجاه واحد وهو إتجاه تكوين البوليمر . لذا يجب إزالة الناتج الثانوي المتكون في تفاعل البلمرة وبذلك يستمر التفاعل نحو تكوين البوليمر ، وعند ذلك يمكننا اعتبار التفاعل غير العكسي عند دراسة حركية التفاعل في مثل هذه الظروف الخاصة .

يعبر عادة عن سرعة تفاعل البلمرة بدلالة تراكز المجاميع الدالة المتفاعلة ، ويمكن تتبع سير التفاعل عملياً وذلك بمعايرة مزيج التفاعل مع قاعدة لغرض تعيين تركيز مجاميع الكربوكسيل المتبقية بعد مرور فترات زمنية مختلفة منذ بدء البلمرة .

ولقد وجد في تفاعلات تكوين البولي استرات تعد خطوة إضافة البروتون إلى مجموعة الكربوكسيل تعد بمثابة الخطوة المحددة لسرعة تفاعل البلمرة ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل لمرحلة التكاثر من المعادلة :



$$R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = k_3[\sim C^+(OH)_2][\sim OH] \dots\dots\dots(D)$$

حيث أن  $[\sim COOH]$  ،  $[\sim OH]$  ،  $[\sim C^+(OH)_2]$  تمثل تراكيز مجاميع الكربوكسيل والهيدروكسيل والكربوكسيل المتحد بيروتون على التوالي مقاسة بوحدات المول/لتر . وهذه المعادلة غير مستعملة عملياً لتعيين سرعة تفاعل البلمرة لأنه لا يمكن إيجاد تركيز  $[C^+(OH)_2]$  بسهولة ، لذلك يحول إلى صيغة أكثر عملية وذلك بالتعويض عن تركيز  $[C^+(OH)_2]$  في المعادلة المتوازنة (A) بما يساويها كما يلي :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\sim C^+(OH)_2][A^-]}{[\sim COOH][HA]} \dots\dots\dots(F)$$

$$[\sim^+(OH)_2] = \frac{k_1[COOH][HA]}{k_2[A^-]} \dots\dots\dots(G)$$

وبالتعويض عن قيمة  $[C^+(OH)_2]$  في المعادلة (D) نحصل على :

$$R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [COOH][OH][HA]}{k_2 [A^-]} \dots\dots\dots(H)$$

يمكن التعبير عن قيمة  $[A^-]$  تركيز الشق السالب للحامض من معادلة تفكك الحامض الآتية :



$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, [A^-] = K_{HA} \frac{[HA]}{[H^+]} \dots\dots\dots(J)$$

وبالتعويض عن قيمة  $(A^-)$  تركيز الشق السالب للحامض من معادلة تفكك الحامض (J) .

نحصل على :

$$\frac{d(COOH)}{dt} = \frac{k_1 k_3 (COOH)(OH)(H^+)}{k_2 k_{HA}} \dots\dots\dots(K)$$

يبدو من المعادلتين (H, K) أن لطبيعة الحامض المستخدم تأثير كبير على سرعة البلمرة فيما إذا كان الحامض المستعمل حامضاً قوياً مثل حامض الكبريتيك الذي يستخدم كعامل مساعد خارجي أو في حالة عدم استخدام حامض كعامل مساعد خارجي كما يلي :

أولاً : حركية البلمرة في حالة عدم وجود عامل مساعد خارجي :

### Kinetics of polymerization without external catalyst

في حالة عدم استخدام الحامض كعامل مساعد خارجي فإن المونومير المحتوى على مجاميع الكربوكسيل الحامضية يمتلك بنفسه كعامل مساعد Self catalysed لتكوين البولي استرات.

وفي هذه الحالة يعوض عن تركيز (HA) بالتركيز (COOH) بالشكل التالي :

$$\frac{-d(COOH)}{dt} = k(COOH)_2(OH).....(A)$$

حيث أن k يمثل قيم الثوابت  $k_1, k_2, k_3$  والتركيز {A}. ويبدو من المعادلة A أن التفاعل من دون عامل مساعد خارجي هو من الرتبة الثالثة Third order reaction أى يكون اعتماده على تركيز مجاميع الكربوكسيل من الدرجة الثانية وكل جزيئة متفاعلة يقابلها جزيئة أخرى تسلك كعامل مساعد .

وبما أن التفاعلات التكتفية تستوجب استخدام تراكيز متكافئة من المجاميع الفعالة ، فإن تركيز [OH] يكون مساوياً لتركيز [COOH] وتصبح المعادلة (A) بالشكل الآتي :

$$R_p = \frac{-d[C]}{dt} = k[C]^2[C] = k[C]^3 \dots\dots\dots (B)$$

حيث  $c$  يمثل تركيزاً معيناً .

وبعد تكامل المعادلة (B) Intergration نحصل على :

$$2kT = \frac{1}{c^2} - X \dots\dots\dots (C)$$

حيث  $X$  ثابت التكامل و  $t$  عبارة عن فترة البلورة ، عندما يكون الزمن  $t = 0$  ، تكون  $c$  مساوية إلى  $c_0$  أى أن ثابت التكامل هو  $\frac{1}{c_0^2} = X$  ويمكن التعبير عن المعادلة (C) نسبة للمجاميع الدالة المتفاعلة.

فلو فرضنا بأن نسبة المجاميع الدالة المتفاعلة بعد مرور الزمن  $t$  على البلورة  $p =$  فتكون نسبة المجاميع الفعالة غير المتفاعلة المتبقية عند الزمن  $t = (1 - p)$  أى أن تركيز الدالات غير المتفاعلة عند الزمن  $t$  والتي يمكن تعيينها بواسطة المعادلة مثلاً يكون مساوياً :

$$c = C_0 (1 - p) \dots\dots\dots (D)$$

وبالتعويض عن قيمة  $c$  فى المعادلة (C) نحصل على :

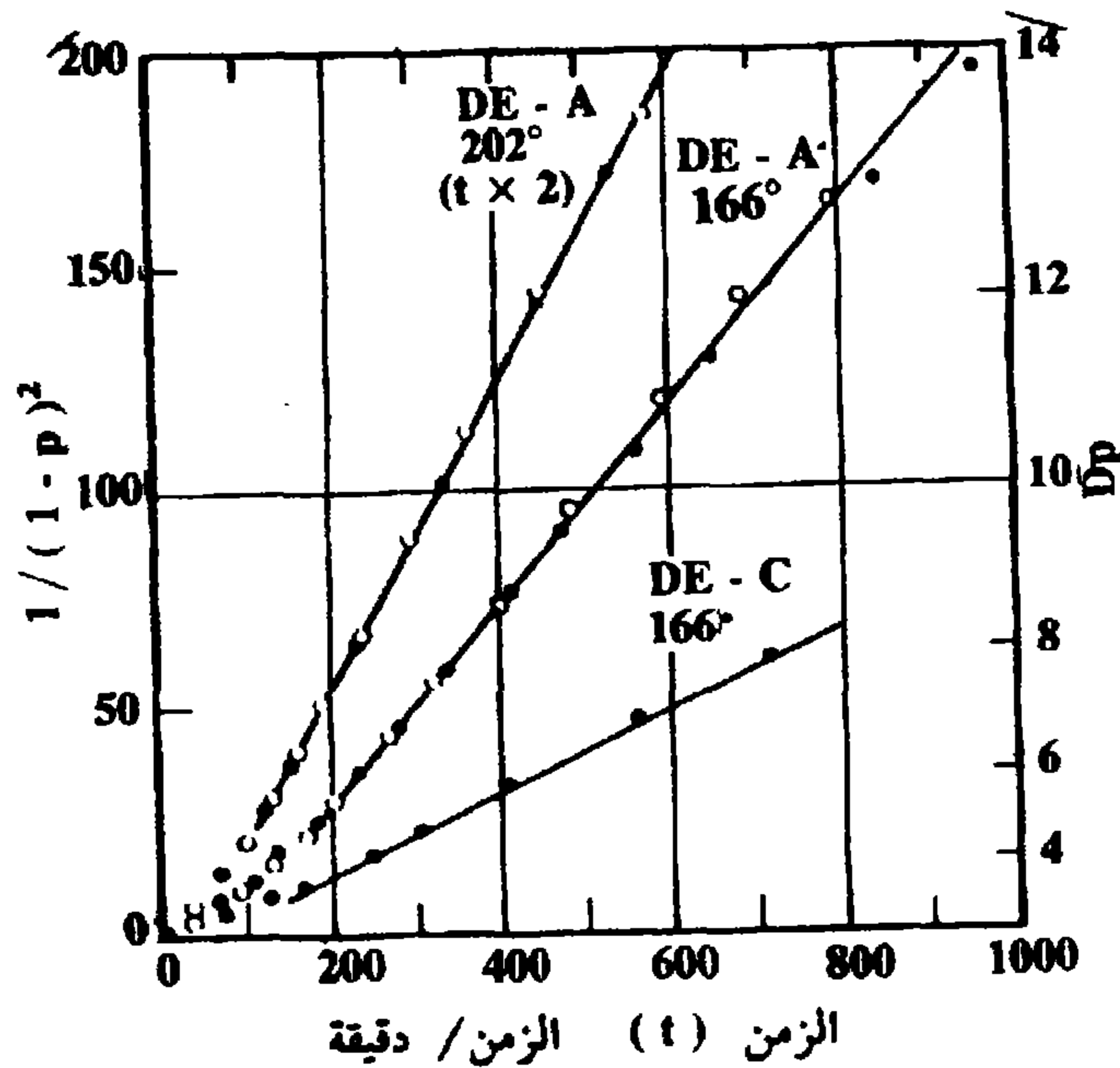
$$2c_0^2kt = \frac{1}{(1-p)^2} + X \dots\dots\dots (F)$$

إن المقدار  $1/1-p$  يمثل النسبة بين تركيز المجاميع الفعالة الكلية فى بداية التفاعل إلى تركيز المجاميع الفعالة غير المتفاعلة وهذا يمثل مقدار مهم

جداً يدعى بدرجة البلمرة Degree of Polymerization (Dp) والذي يعبر عنه عادة بـ  $X^n$  . وبالتعويض عن قيمة  $1/1-p$  في المعادلة (F) ينتج :

$$2c_0^2 kt = (Dp)^2 + X \dots\dots\dots (G)$$

أى أن درجة البلمرة تزداد طردياً مع زمن التفاعل وعند رسم العلاقة البيانية بين  $1/1-p$  أو Dp وزمن البلمرة (t) نحصل على العلاقة المبينة فى الشكل التالي :



تفاعلات داي اثيلين كلايكول (DE) مع حامض الاديبيك (A) مرة ومع حامض الكاربويك (C) مرة أخرى حيث يظهر علاقة الزمن بـ Dp .

ثانياً : حركية البلمرة التكثفية فى وجود عامل مساعد خارجي :

### Kinetics of externally catalysed condensation polymerization

وجد أنه عند استعمال عامل مساعد خارجي يكون تركيز [HA] و  $[H^+]$  ثابتاً خلال عملية البلمرة ولذلك تصبح معادلة سرعة التفاعل كما يأتي :

$$R_p = -\frac{d[COOH]}{dt} \frac{k_1 k_3}{k_2 k_{HA}} [COOH][OH] \dots\dots\dots (A)$$

فإذا عبرنا عن تراكيز المجاميع الدالة بـ (c) تصبح المعادلة السابقة كما يلي :

$$R_p = -\frac{dc}{dt} = k C^2 \dots\dots\dots (B)$$

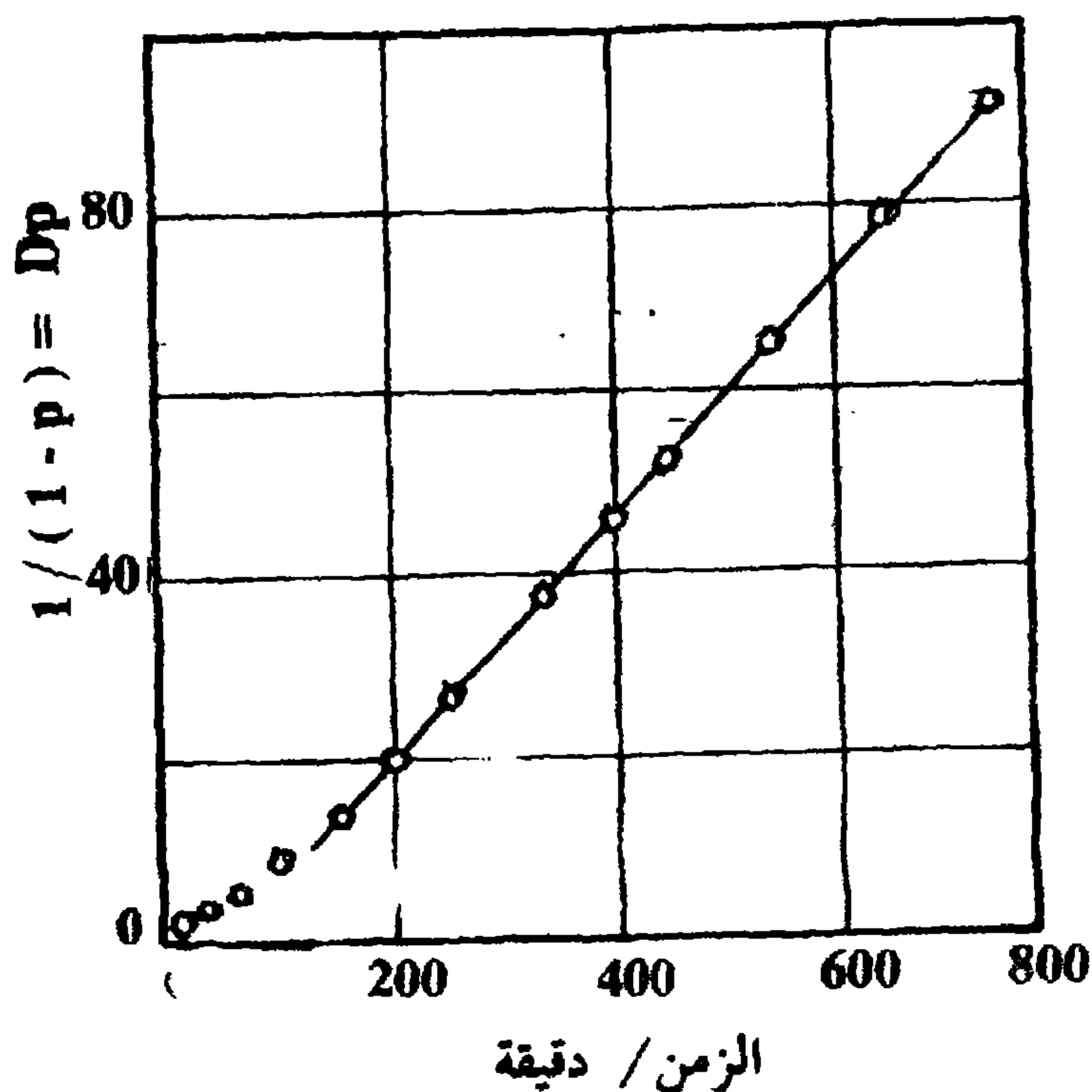
أى أن معادلة سرعة التفاعل هي من الدرجة الثانية بالنسبة لتركيز المونوميرين المستخدمين . أما إذا عبرنا عن التركيز شكل نسبي مثل نسبة المجاميع الدالة غير المتفاعلة ثم تكامل المعادلة السابقة نحصل على :

$$c_0 k t = \frac{1}{1-p} + X \dots\dots\dots (C)$$

وبالتعويض عن قيمة  $1/1-p$  والمساوية لدرجة البلمرة Dp نحصل على :

$$c_0 k t = Dp + X \dots\dots\dots (D)$$

وعند رسم العلاقة البيانية بين درجة البلمرة Dp وزمن البلمرة (t) نحصل على العلاقة المبينة في الشكل التالي :



تغير  $D_p$  مع تغير الزمن عند بلمرة داي اثيلين كلايكول مع حامض الاديبيك بوجود كمية من باراتولوين حامض السلفونيك  $p$ -toluenesulfonic (0.4% نسبة مولية) كعامل مساعد

ويلاحظ من الشكل أن درجة البلمرة تزداد بزيادة زمن التفاعل ، إلا أن معدل الزيادة في درجة البلمرة مع الزمن تكون أكبر في حالة استخدام عامل مساعد خارجي مما هو في حالة عدم استعمال عامل مساعد .

## الأسئلة

1 : بين نوع المجاميع الرابطة في البوليمرات الآتية :

— نايلون -66

— بولي تيرفتالات الاثيلين

— راتنج الميلامين فورمالدهيد

— النشا

— راتنجات الايبوكسي

— بولي سلفون

— بولي (جلايكول الاثيلين)

— بولي يوريثان

— بولي يوريا

— بولي (اوksيد الاثيلين)

— بولي (ثايوكاربامات) .

2 : أكتب مثلاً على تفاعلات البلمرة التكتفية المناسبة لتحضير البوليمرات المذكورة في السؤال الأول ؟ ما هي النواتج الثانوية المرافقة لكل تفاعل ؟  
وضح أجابتك بمعادلات كيميائية .

3 : لماذا تعد البوليمرات الآتية تكتفية وليست بوليمرات إضافة ؟

— بولي يوريثات

— بولي بنزيل

— بولي كابرولاكتام

— بولي (بارا فنيلين)

— بولي (اوksيد الاثيلين) .

4 : كيف تعلل عدم اعتماد فعالية المجاميع الدالة على حجم الجزيئة ؟

5 : وضح من الناحية الحركية تغير الوزن الجزيئي للبوليمر التكتفي مع زمن البلمرة ؟

6 : لماذا يكون معدل تغير درجة البلمرة مع الزمن أسرع في حالة استعمال عامل مساعد خارجي مما في حالة عدم استعماله ؟

7 : عند بلمرة كميات مولية متكافئة من حامض الاديبيك وهكسامثيلين داي أمين أحسب معدل درجة البلمرة  $\bar{Dp}$  عند بلوغ نسب المواد المتفاعلة : 0.5 ، 0.8 ، 0.9 ، 0.95 ، 0.98 ، 0.995 كيف تعلل قيم  $\bar{Dp}$  العالية المستحصل عليها عند نسب التحويل العالية ؟

8 : عدد الطرق التي بواسطتها يمكن السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمر في البلمرة التكتفية مع بيان عيوب كل طريقة .





الباب الساوس

**البوليمرات الصناعية**



## الباب السادس

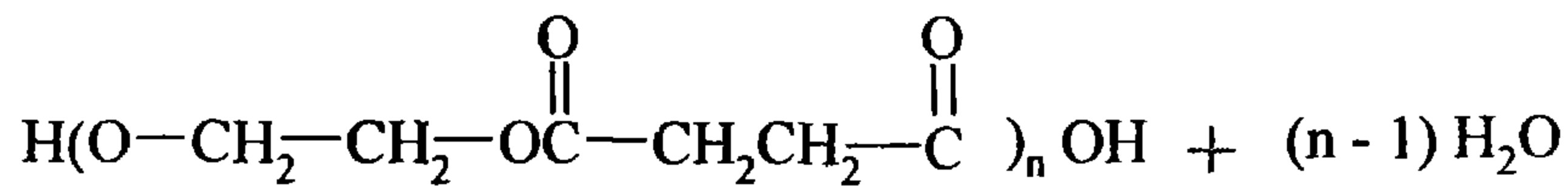
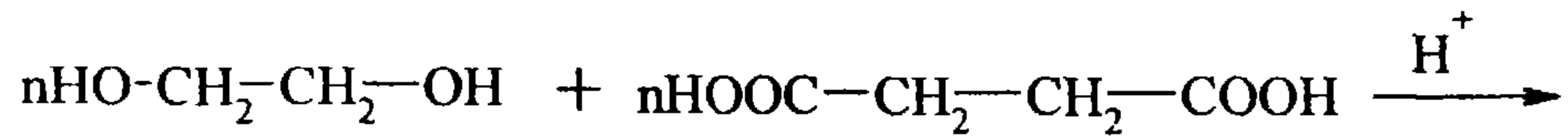
### البوليمرات الصناعية

#### Industrial polymers

وجد إن البولي استرات من أهم البوليمرات الصناعية ولها خواص ممتازة وتستخدم في صناعة الأقمشة بالدرجة الأولى ، كما تستخدم في صناعة المواد البلاستيكية المختلفة ، وفي صناعة الأفلام Films وتحضر منها أنواعاً من الطلاء الواقي ، والأصباغ مثل أصباغ الكايد Alkyd paints.

#### 1- البولي استرات الخيطية الأليفاتية Linear aliphatic polyesters

تحضر البولي استرات الخيطية عادة من مونوميرين أو أكثر يحتوى كل مونومير على مجموعتين دالتين Functional group مثل : بولي (سكسينات الاثيلين) الذي يحضر من تفاعل جلايكول الاثيلين وحامض السكسينك اللذان لكل منهما دالتين :



وإذا كانت السلاسل البوليمرية خالية من التراكيب الاروماتية فيسمى بالبولي استر الأليفاتي . وتمتاز البولي استرات الأليفاتية بمرونتها وليونتها أى أن لها خصائص مطاطية لذلك فهي غير صالحة لصناعة خيوط النسيج ولا

تصلح أيضاً للاستخدامات البلاستيكية لليونتها . ولكن لهذه البولي استرات استعمالات صناعية متعددة أخرى منها :

### أولاً : تستعمل كملدنات Plasticizers :

والملدن Plasticizer عبارة عن مادة تضاف إلى العجينة أو الخلطة البلاستيكية لتزيد من مرونتها وليونتها أى لرفع قابلية مطاوعتها للضغط وكذلك تخفض درجة انصهارها ودرجة انتقالها الزجاجية Glass transition temperature (الدرجة الحرارية التي يتحول فيها البوليمر من صلب صلد إلى مرن) ، وتعد البولي استرات الاليفاتية مادة ملدنة بفضل درجة غليانها العالية وعدم تطايرها ولما تضيف للبوليمر من مرونة ومتانة وسهولة التصنيع.

### ثانياً : تستعمل كمواد لاصقة Adhesives

وطلاءات Coating واقية للجدران والمعدات المختلفة .

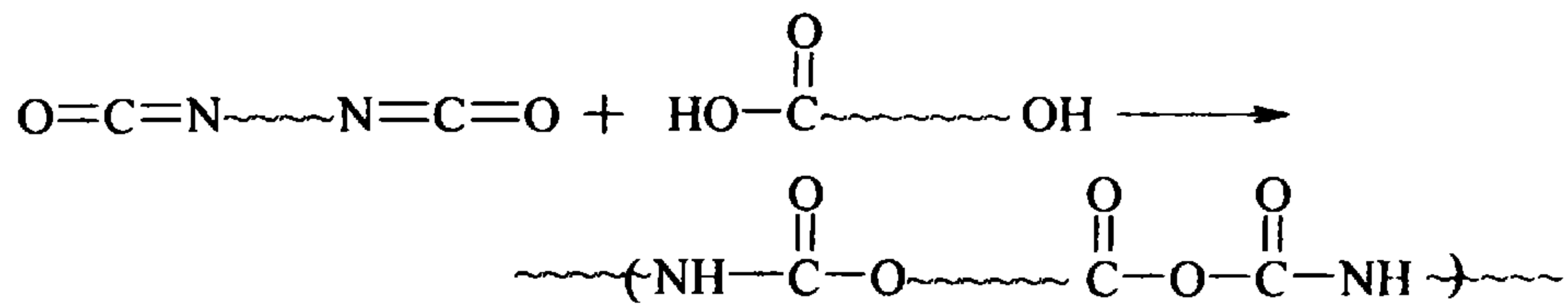
### ثالثاً : يمكن تحويل بعض البولي استرات الاليفاتية

وهذه المركبات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة نسبياً إلى مركبات تمتاز بمتانتها وقوتها وذلك بمفاعلتها مع بعض المواد الأخرى القادرة على تكوين ارتباطات تشابكية Crosslinks بين السلاسل البوليمرية كـ بعض الأحماض اللامائية Anhydrides مثل Maleic anhydride أو حامض الفيوماريك Fumaric acid .

ولقد وجد أنه عند تسخين البولي استرات الاليفاتية ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة المحضرة من حامض السباسيك Sebacic acid وجلايكول الاثيلين أو جلايكول البروبلين مع المواد السابقة ينتج بوليمر له صفات مطاطية ويسمى تجارياً بمطاط بارابلكس Paraplex Rubber.

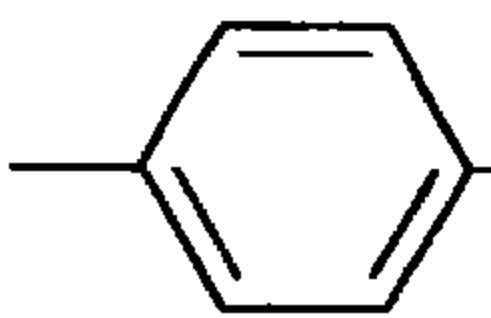
## رابعاً : تستعمل كمواد أولية لتحضير بوليمرات أخرى :

لأن السلاسل البوليمرية تنتهي بمجاميع هايدروكسيلية وكاربوكسيلية (HO/COOH) قابلة للتفاعل لذلك فإن هذه الجزيئات تكون قادرة على البلمرة مع جزيئات ذات مجاميع فعالة أخرى وتكوين بوليمرات جديدة ذات خصائص مفيدة مثل البولي يوريثان Poly urethane الذي يمكن تحضيره من تفاعل البولي استرات الاليفاتية ذات الوزن الجزيئي البسيط مع ثنائي ايزوسيانات Di-isocyanates أو مع ثلاثي ايزوسيانات Tri-isocyanate كما يلي :



## 2- بولي استرات الخيطية الأروماتية Aromatic Linear Polyesters

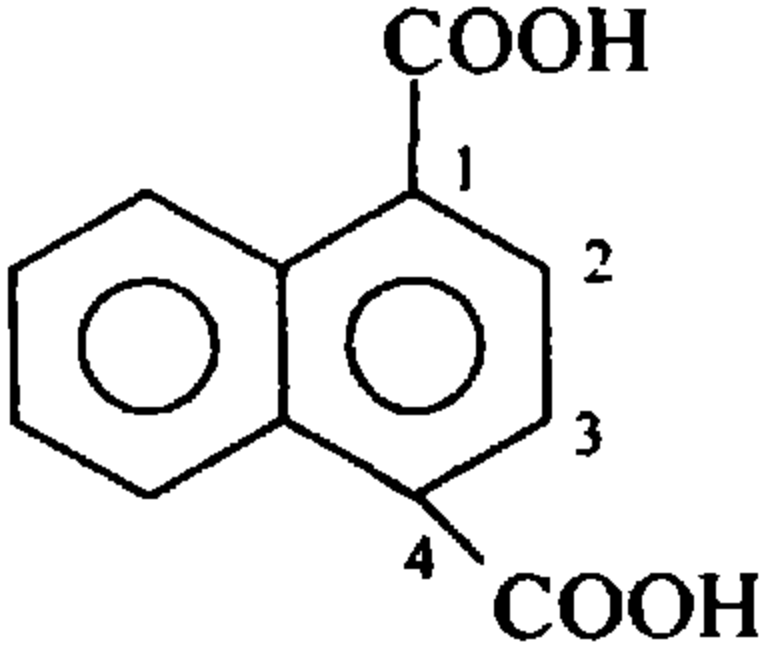
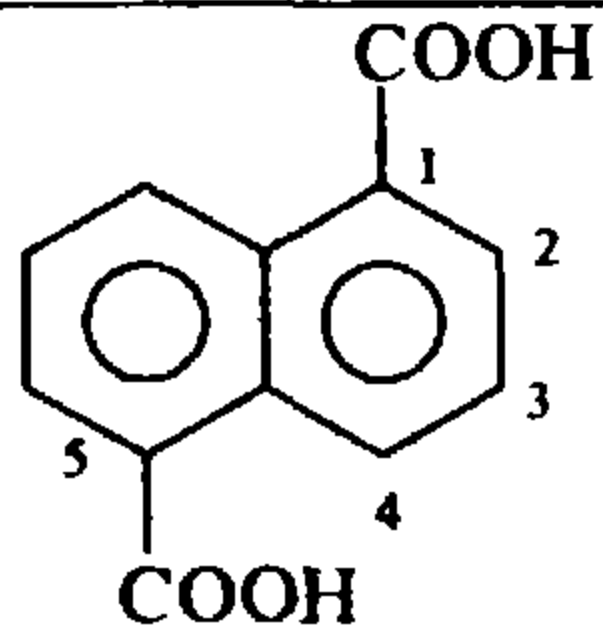
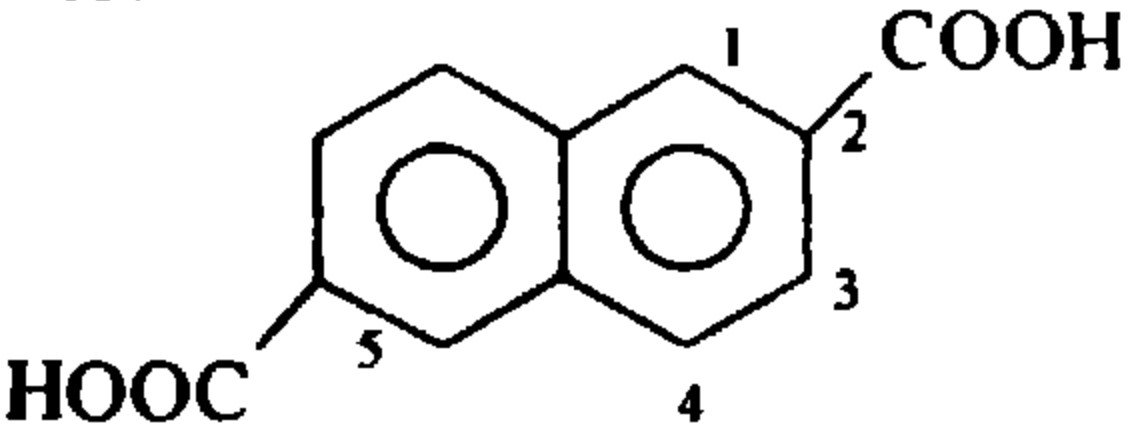
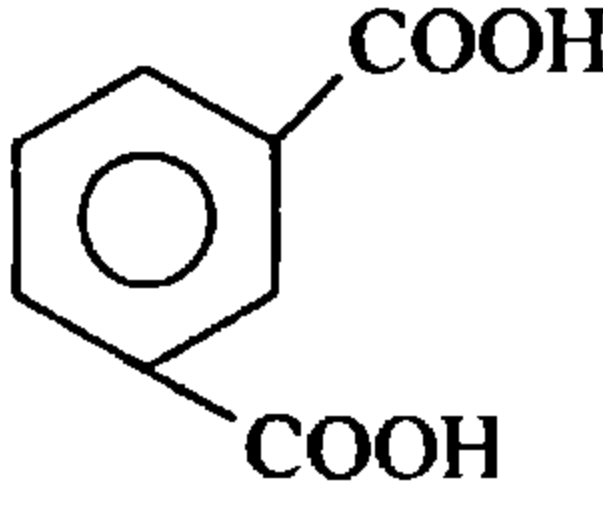
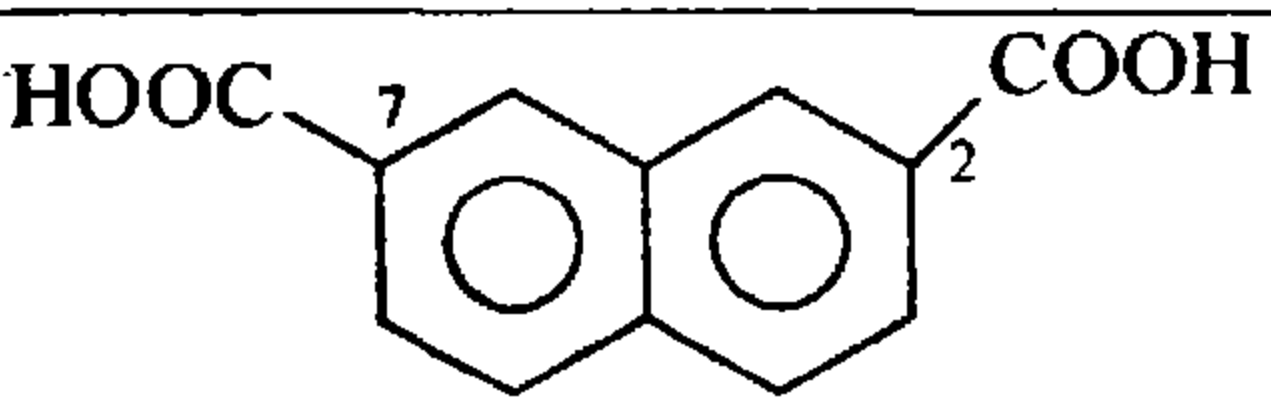
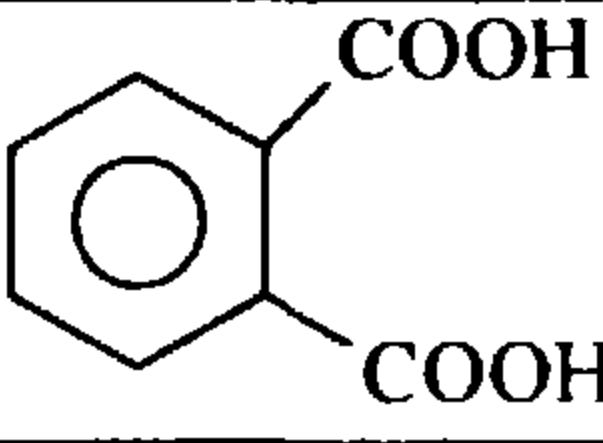
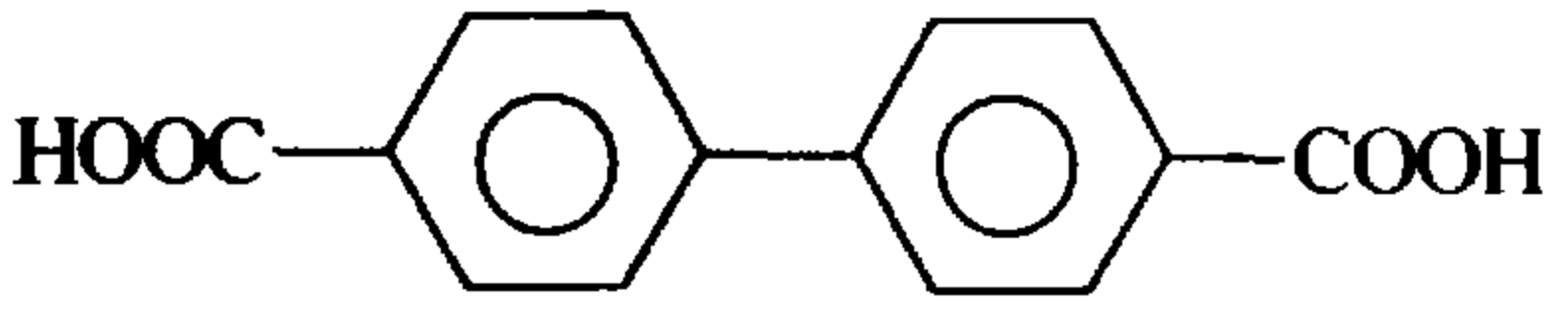
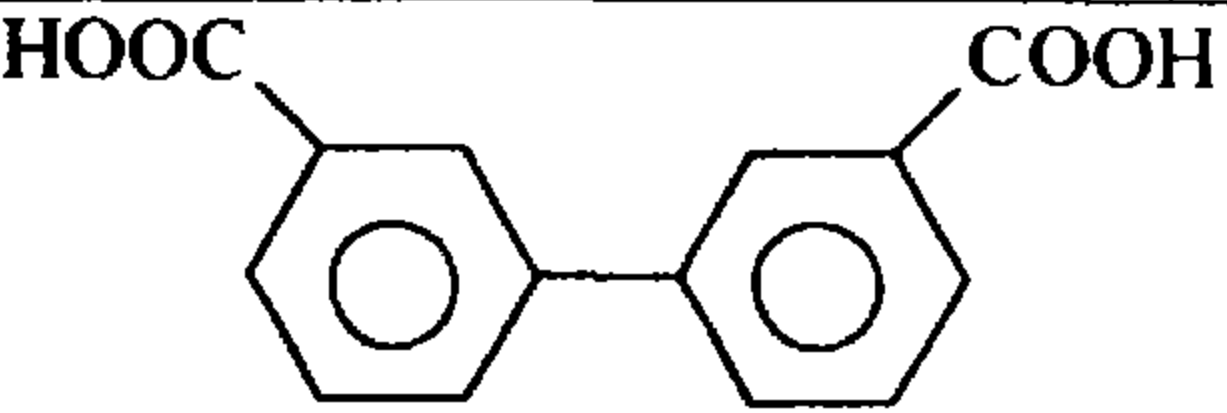
تمتاز البولي استرات الاروماتية باحتوائها على تراكيب اروماتية

كالبارافنيلين  P-phenylene على سبيل المثال في السلاسل

البوليمرية . من خواص مزاياها هذه البوليمرات ارتفاع درجة انصهارها ودرجة انتقالها الزجاجية Glass transition ، ومن أنها تستطيع تكوين الألياف الصناعية خاصة إذا كانت قادرة على التبلور Crystallizable . أما إذا لم تتبلور فلا تصلح لصناعة الألياف الصناعية ، بل يمكن استخدامها في الصناعات البلاستيكية . تحضر البولي استرات الاروماتية إما من حامض أروماتي أو من دايول Diol أروماتي .

وفيما يلي جدول درجات إنصهار البولي استرات المحضرة وجدول آخر لخواص بعض البولي استرات المشتقة من دايول كما يلي :

جدول درجات انصهار البولي استرات المحضرة من بلمرة بعض الأحماض  
الأروماتية ثنائية القاعدة مع جلايكول الاثيلين .

الحامض ثنائي القاعدة	(T <sub>m</sub> ) درجة إنصهار البوليمر الناتج من الحامض وكلايكول الاثيلين °م	صلاحية البوليمر للألياف
	-	لا يصلح
	230-225	جيد
	260-225	جيد
	110	لا يصلح
	220	جيد
	70	لا يصلح
	330	جيد
	120	لا يصلح

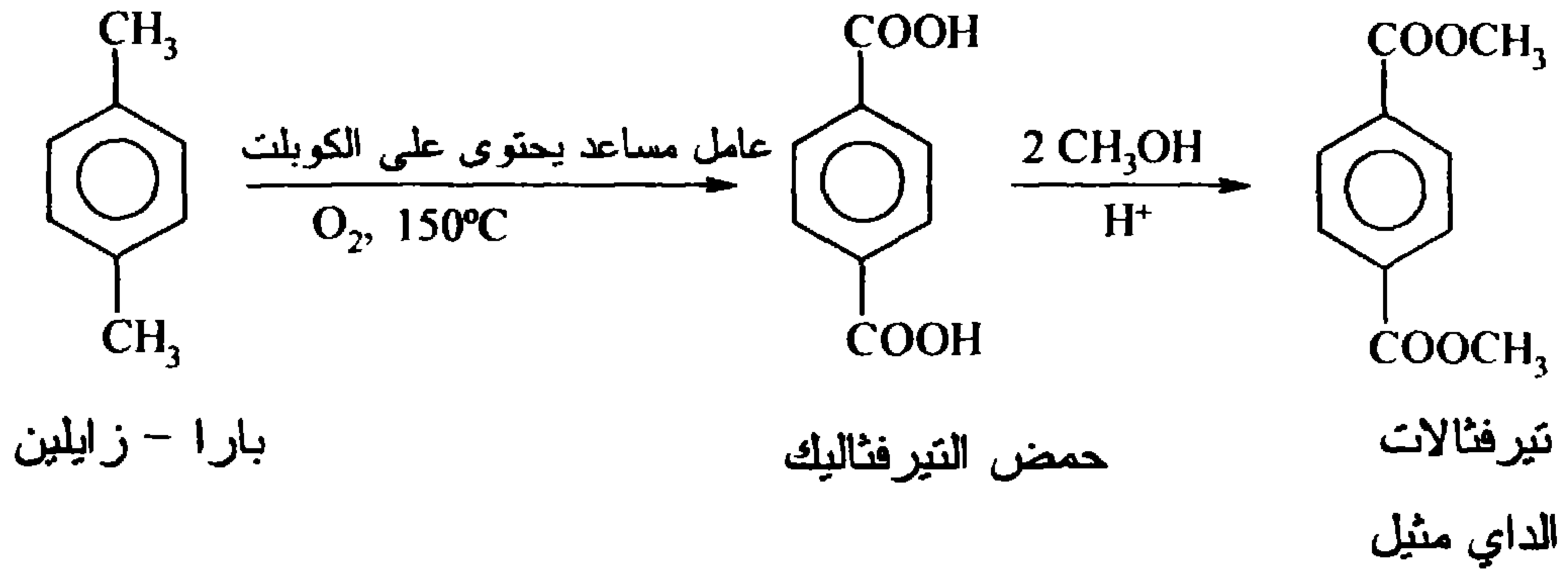
### جدول خواص بعض البولي استرات المشتقة من دايول Diol أروماتي

المواصفات	درجة انصهار البوليمر (T <sub>m</sub> ) °م	تركيب البولي استر
لا يمكن تصنيعها بسهولة	500	$\text{-(C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-O-C}_6\text{H}_4\text{-O)-}$
مواصفاته الميكانيكية	180	$\text{-(C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-O-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O)-}$
صعب التصنيع	360	$\text{-(C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O)-}$
صعب التصنيع	330	$\text{-(C(=O)-O-C}_6\text{H}_4\text{-O)-}$
صعب التصنيع	300	$\text{-(O-C}_6\text{H}_4\text{-O-C(=O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)-O)-}$
ذات مواصفات جيدة وسهل التصنيع	224	$\text{-(O-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-(CH}_2\text{)}_4\text{C(=O)-O)-}$

### 3- بولي تيرفثالات الاثيلين Poly(ethylene terphthalate)

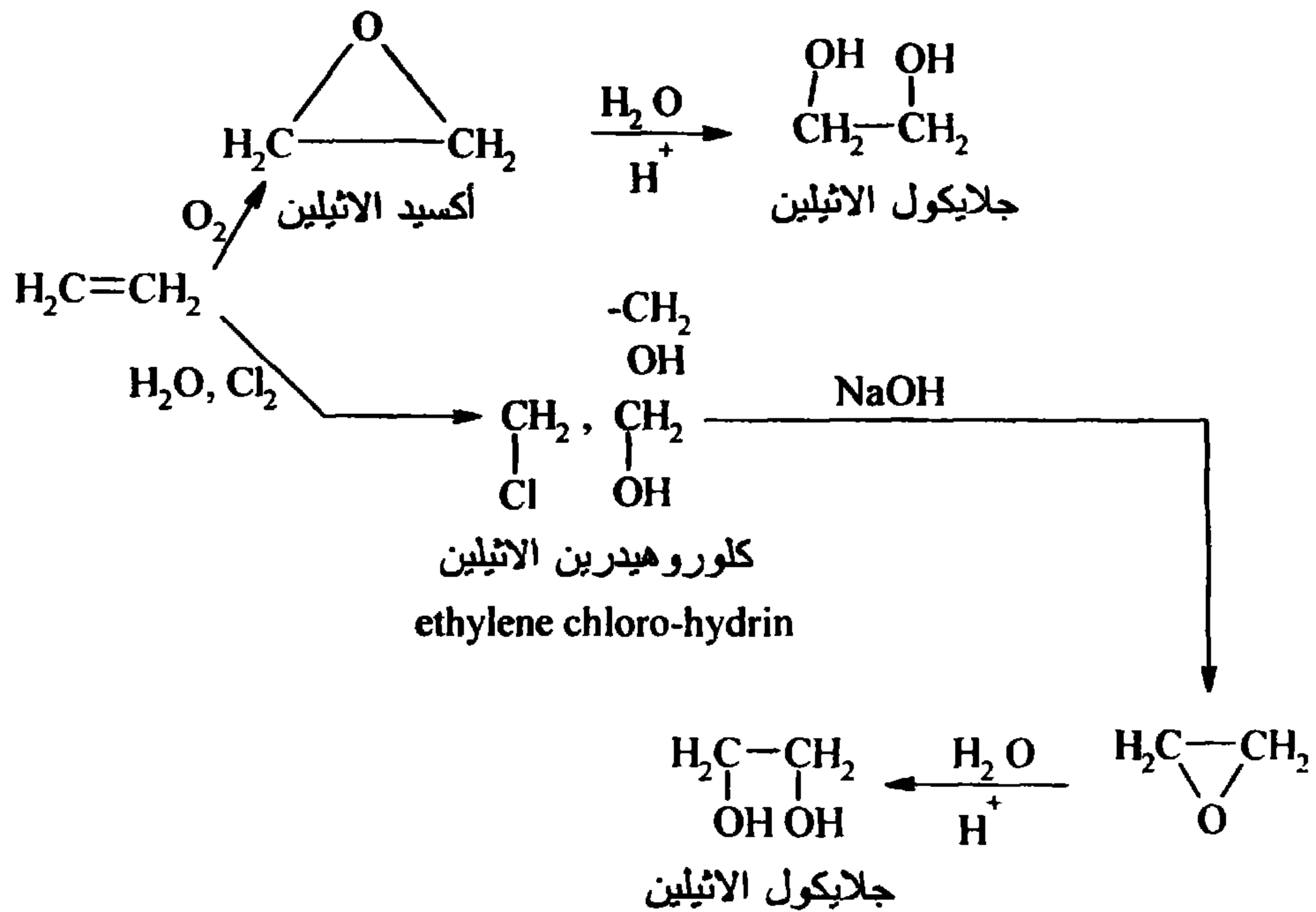
يحضر بولي (تيرفثالات الاثيلين) صناعياً من تيرفثالات الداى مثيل وجلايكول الاثيلين وليست فى تفاعل تيرفثالات ثنائى مثيل بدلاً من حامض التيرفثالات فى تحضير هذا البوليمر يعود إلى صعوبة تنقية المركب الأخير إلى النقاوة المطلوبة للبلورة بواسطة التبلور Crystallization وذلك لعدم ذوبانه فى معظم المذيبات المعروفة .



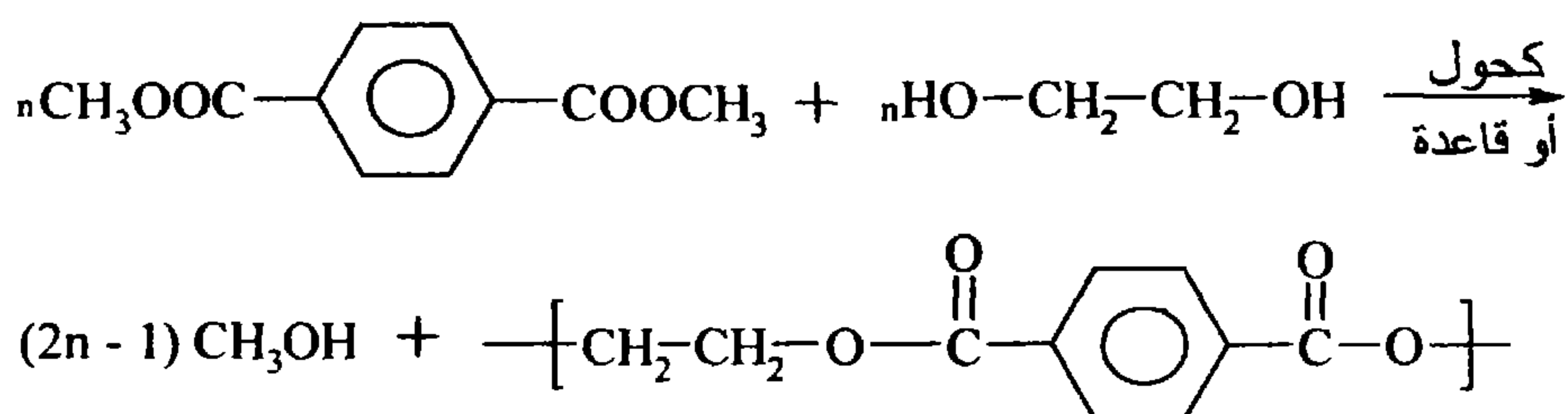


ويمكن تحضير تيرفثالات الداى مثيل Dimethyl terphthalate من أكسدة البارازايلين p-Xylene إلى حامض التيرفثاليك Terphthalic acid ومن ثم أسترة الحامض إلى تيرفثالات الداى مثيل كما مبين أدناه :

أما جلايكول الاثيلين فمصدره الرئيسي هو الاثيلين الذي يحول إلى الجلايكول بإحدى الطرق الآتية :



وتتم عملية البلمرة وفقاً للمعادلات الآتية :

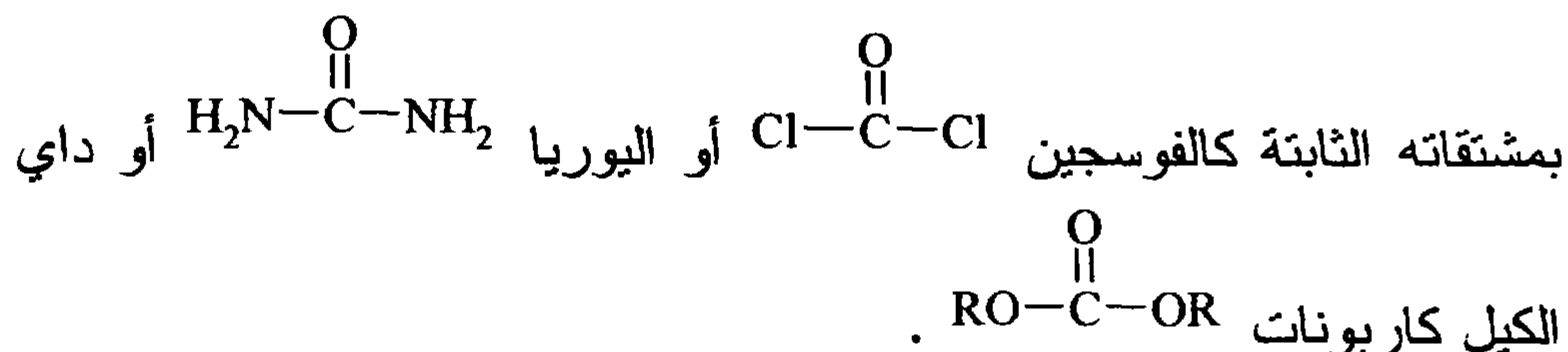


بولي (تيرفثالات الاثيلين)

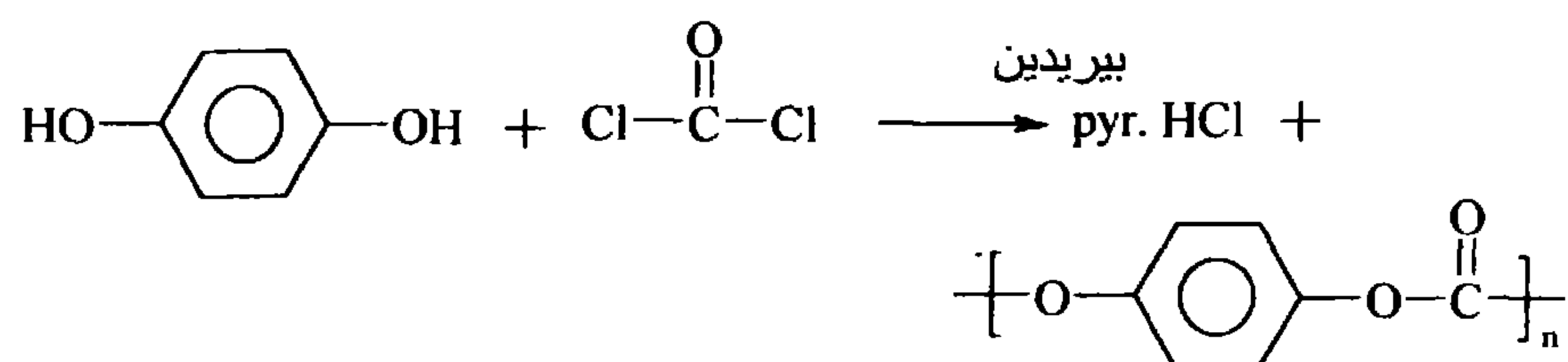
Poly(ethylene terphthalate)

#### 4- البولي كاربونات Poly carbnonate

هي بولي استرات مشتقة من حامض الكاربونيك والفينولات الثنائية Bisphenols ونظراً لأن حامض الكاربونيك مادة غير مستقرة فيتم التفاعل

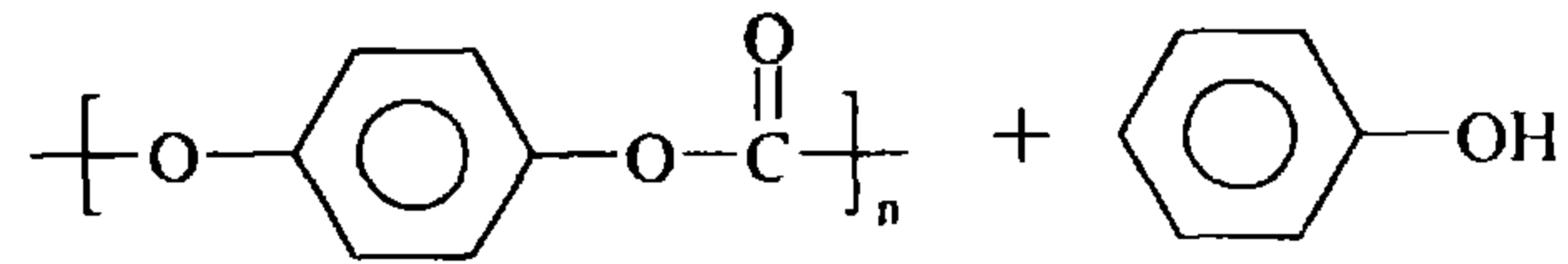
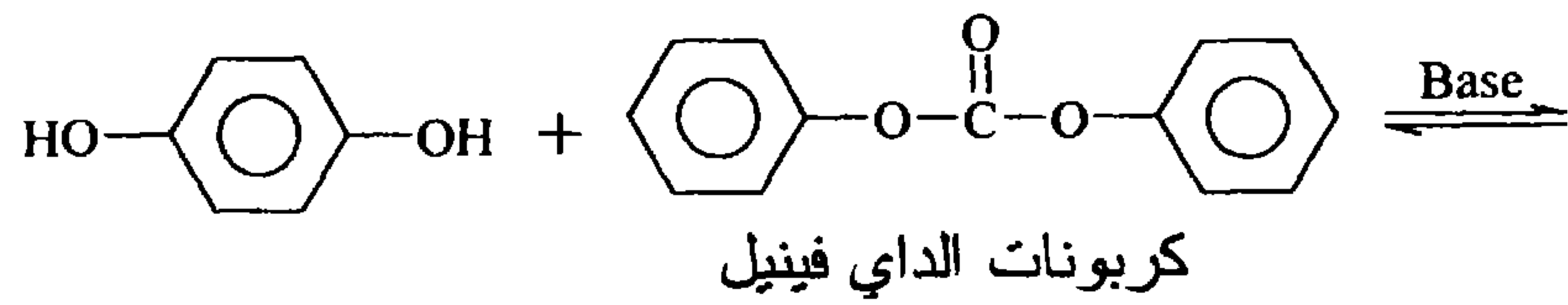


ومن أشهر البولي كاربونات الشائعة تلك المشتقة من المركبات الأروماتية المرتبطة بمجموعتين فينوليتين . حيث استخدم تفاعل شاتون - باومان على الهيدروكينون أو الريزورسينول مع الفوسجين في البريدين .



بولي (كاربونات الـ 1 و 4 فنيلين)

ويحضر البولي كربونات نفسه وذلك بعملية تبادل الاستر كما يلي :



بولي (كربونات الـ 1 و 4-فينيلين)

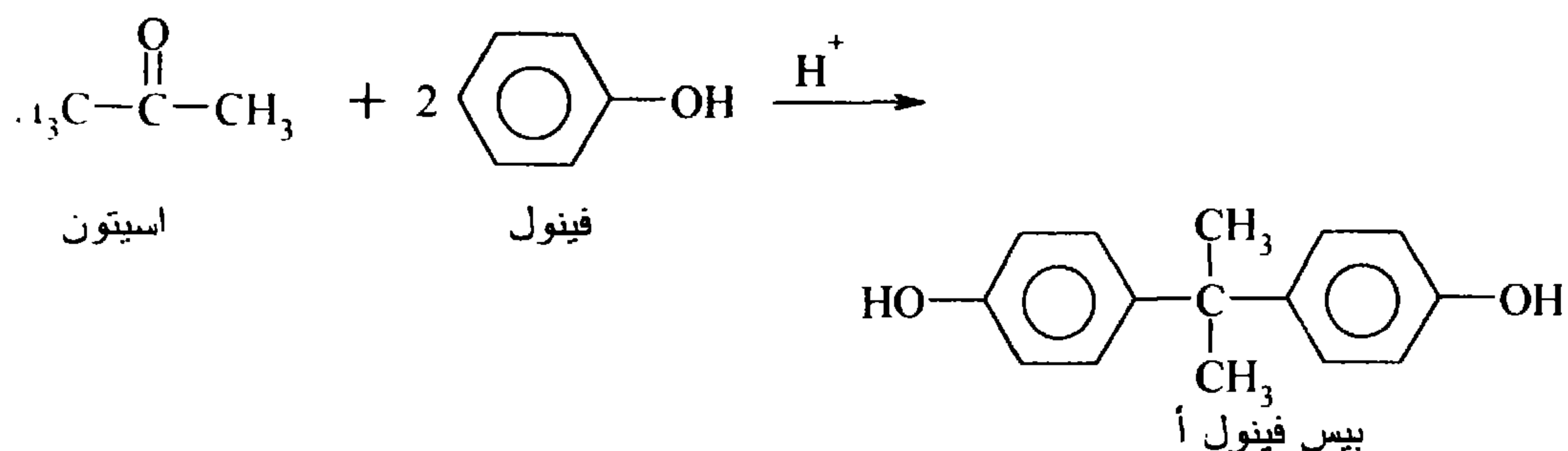
وهناك العديد من البولي كربونات المحضرة ، إلا أن أهمها في الوقت

الحاضر هي بولي كربونات البيس فينول - أ (Polycarbonate

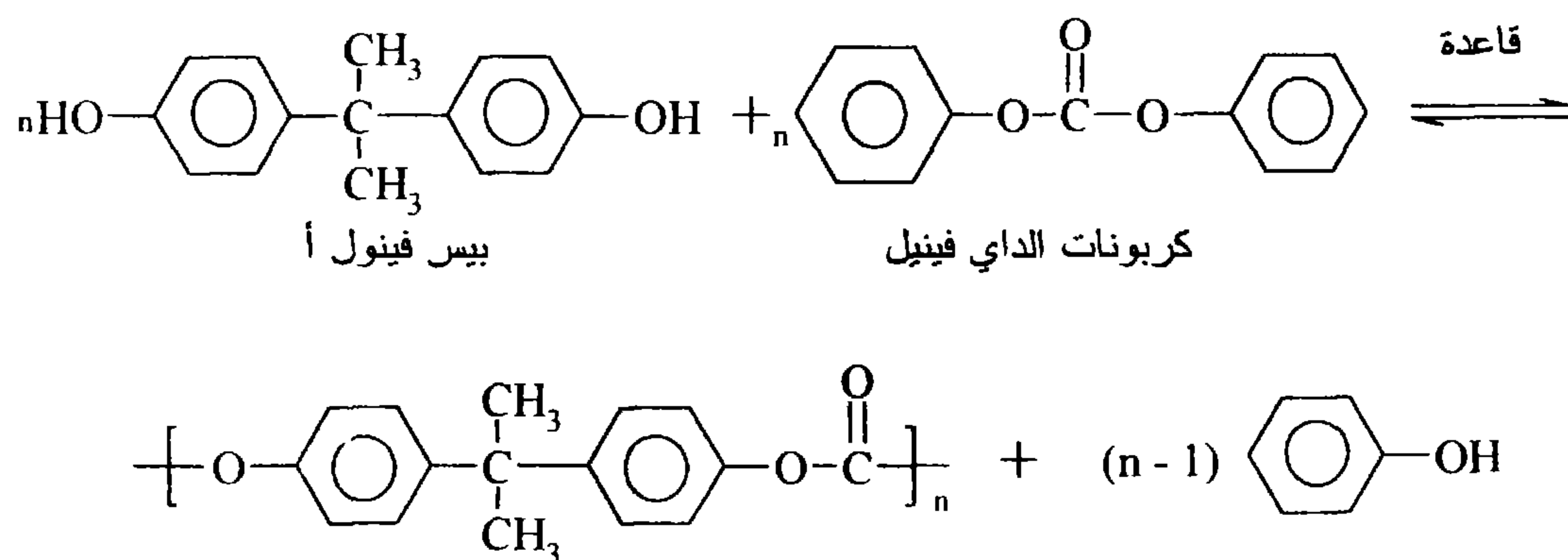
Bisphenol-A) كما في الجدول :

درجة الانصهار (T <sub>m</sub> ) °م	درجة الانتقال الزجاجي (T <sub>g</sub> )	التركيب الكيميائي للبوليمر
260-240	150	
260-250	180	
225-223	147	
215-200	120	
220-200	112	

وبيس فينول (أ) هو الاسم التجاري للمركب 2.2-بيس (4-هايدروكسي فنيل) بروبان والذي يحضر تجارياً كما يلي :



وأهم طريقة شائعة لتحضير البولي كاربونات من البيس فينول "A" هي طريقة تبادل الاسترات كما يلي :

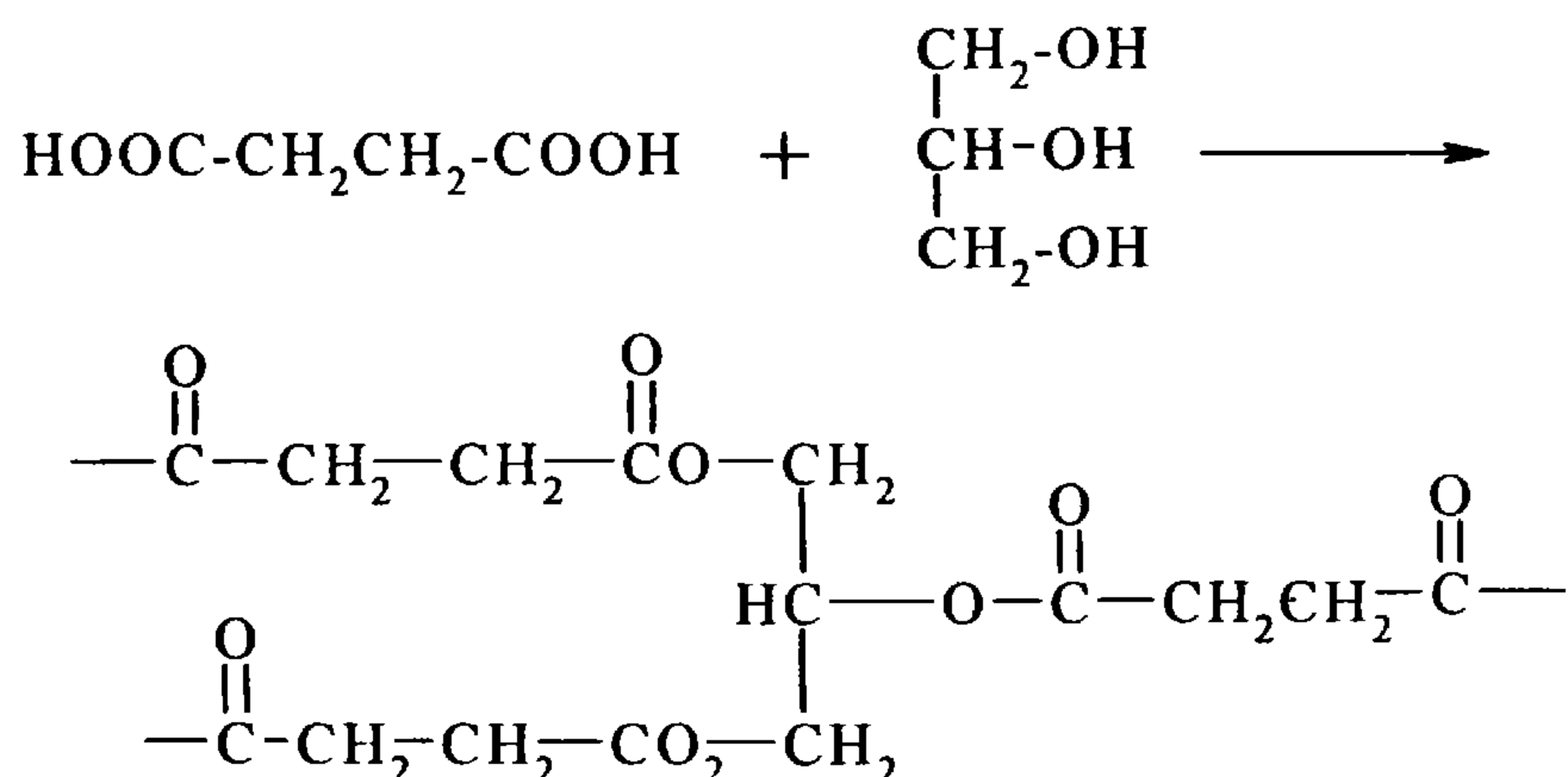


## 5- البولي استرات المتفرعة والمتشابكة

### Branched and crosslinked polyesters

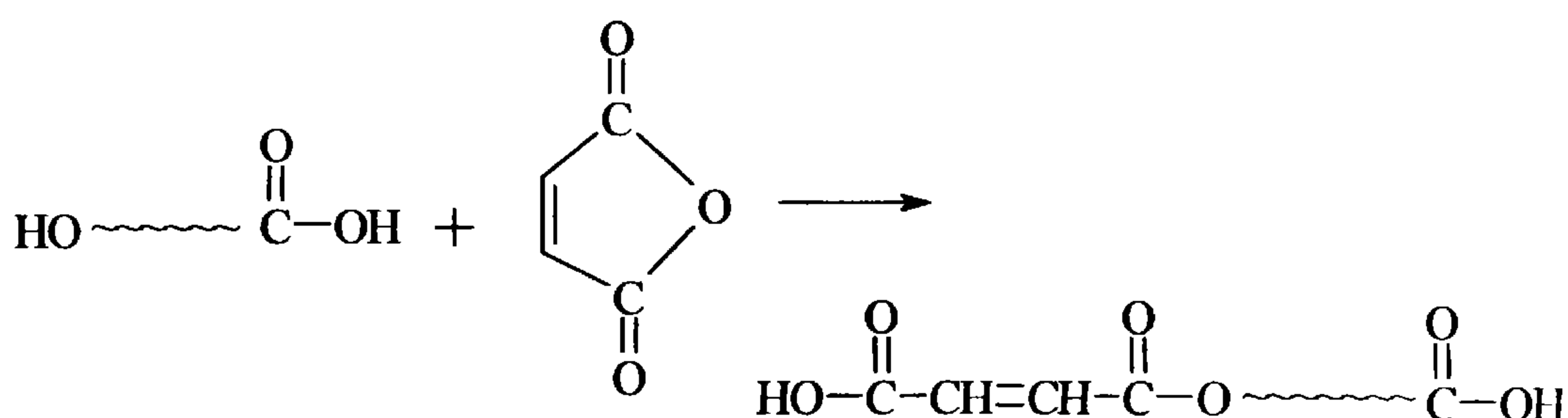
تتكون البولي استرات المتفرعة والمتشابكة عند استخدام مونوميرات تحتوى على أكثر من مجموعتين فعاليتين ، فيتكون فى البداية بوليمر متفرع ثم يتحول تدريجياً إلى بوليمر متشابك Network polymer ومن الأمثلة على

ذلك هذه البوليمرات الناتجة من تفاعل حامض السكسينيك مع الجلسرين كما يلي :

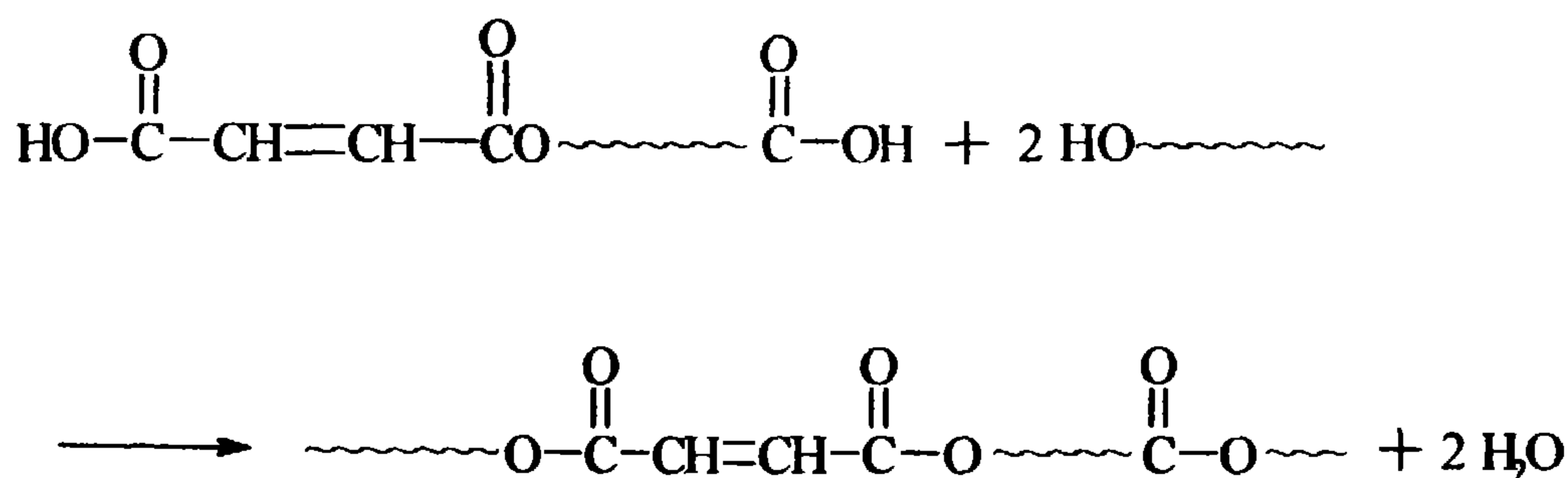


ويمكن تحويل البولي استرات الخيطية ذات الأوزان الجزيئية البسيط إلى بولي استرات متفرعة أو متشابكة ذات خصائص مرغوبة كدرجة انصهارها ( $T_m$ ) ودرجة انتقالها الزجاجي ( $T_g$ ) العاليتين .

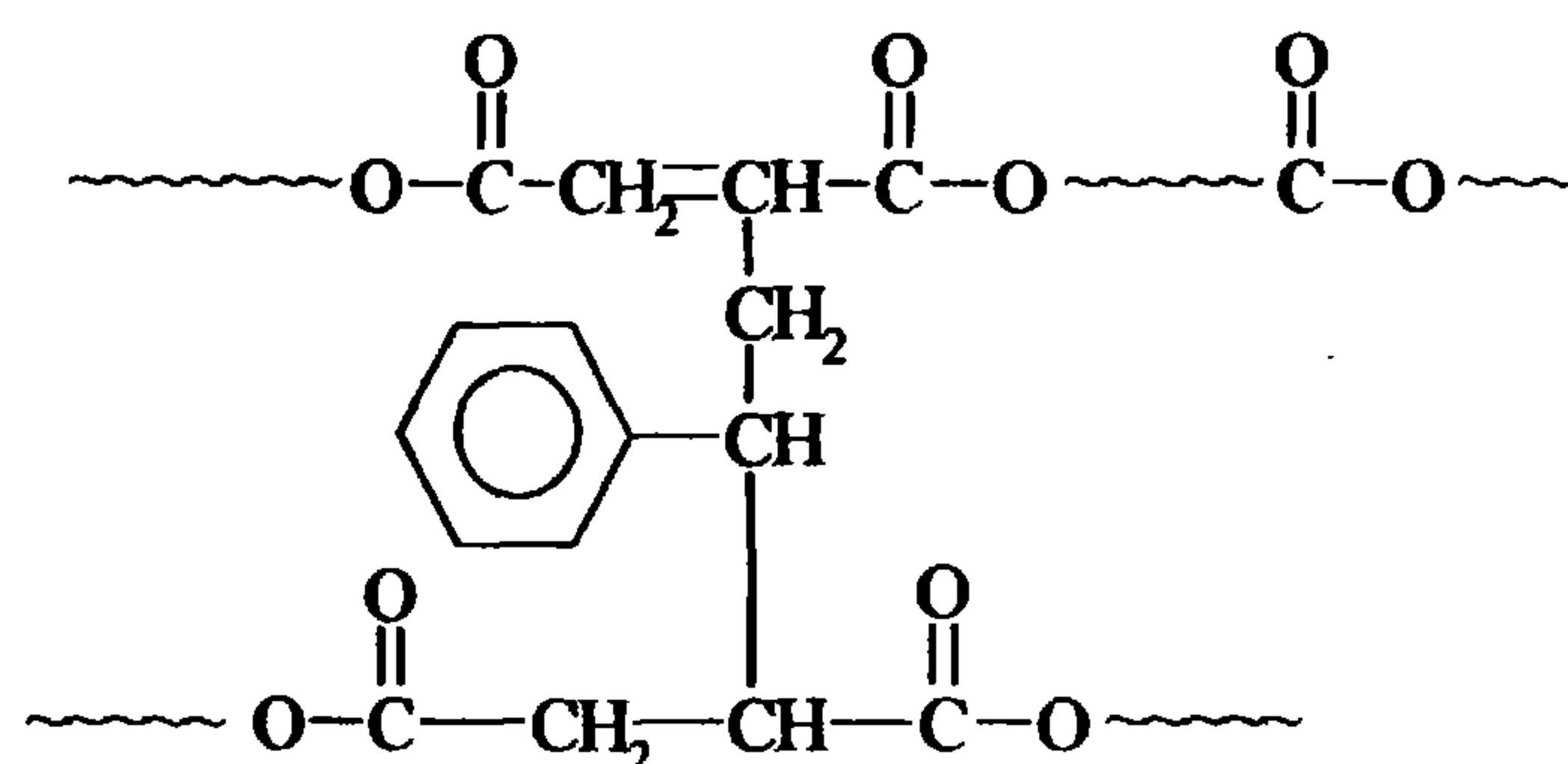
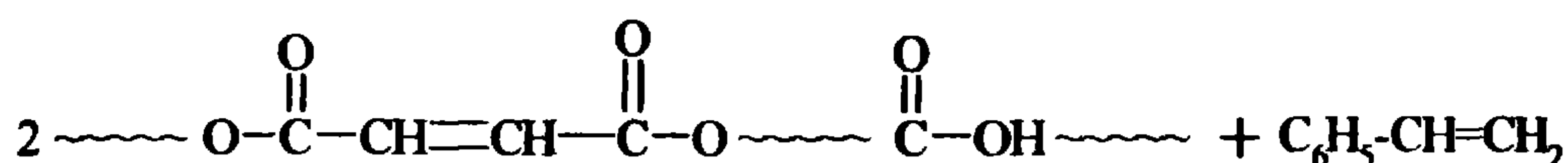
ولقد وجد أنه فمثلاً عند تسخين البولي استرات الخيطية مع حامض المالميتيك اللامائي Maleic acid anhydride تتكون سلاسل بوليمرية جديدة ذات وزن جزيئي عالي وتحتوى على رابطة مزدوجة فى السلسلة البوليمرية ومن هذه الرابطة يمكن تشابك السلاسل البوليمرية مع بعضها وذلك باستخدام مادة شابكة مناسبة كالستايرين . وتسخين البولي استر الخيطي غير المشبع والستايرين تتكون الارتباطات التشابكية كما يلي :



وتتكون مجاميع الكربوكسيل مع مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في سلاسل بوليمرية أخرى مكونة جزيئات بوليمرية عالية في الوزن كما يلي :



وتضاف كمية محدودة من الستايرين ليحول السلاسل البوليمرية إلى الهيئة الشبكية كما يلي :



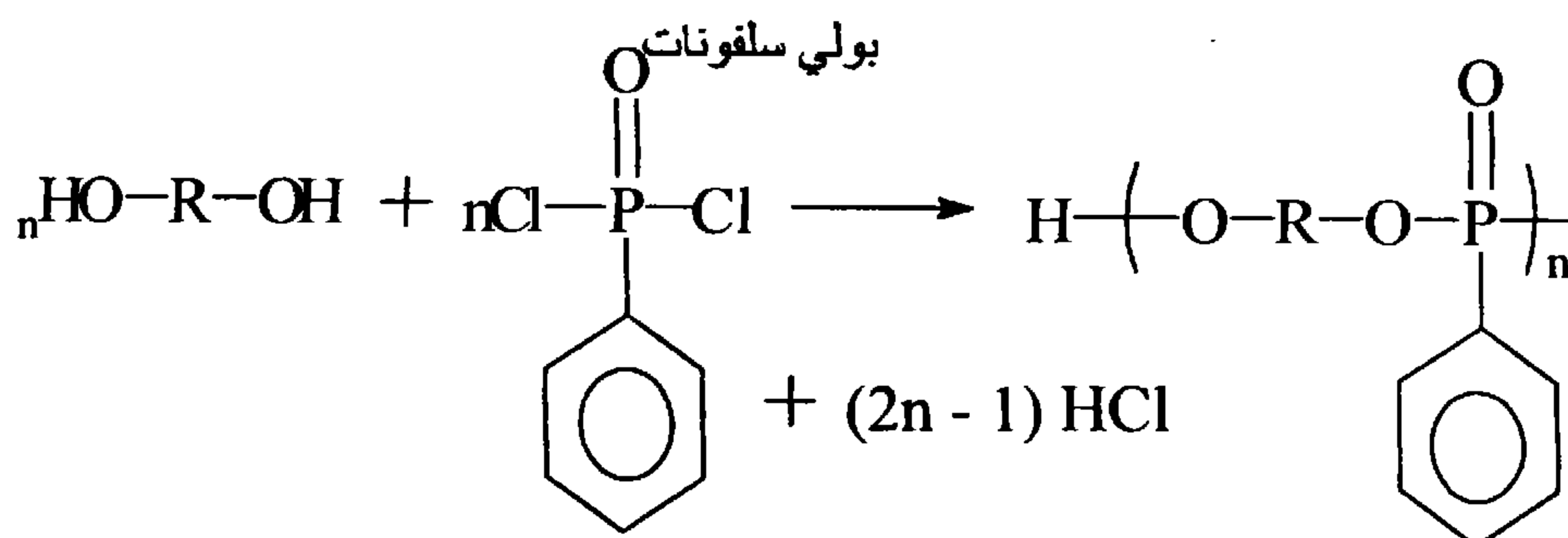
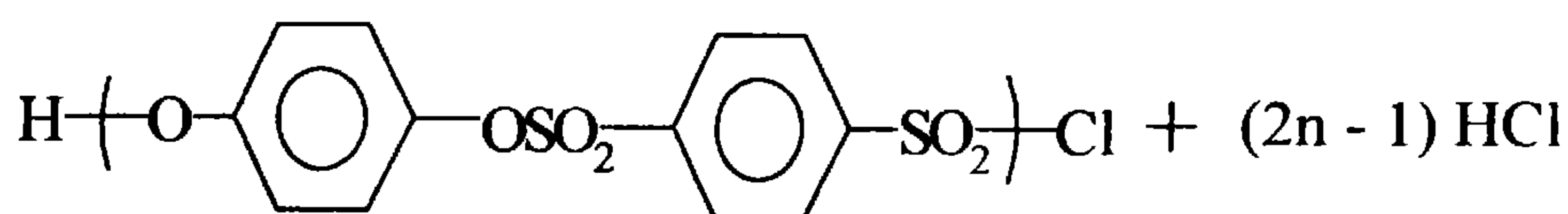
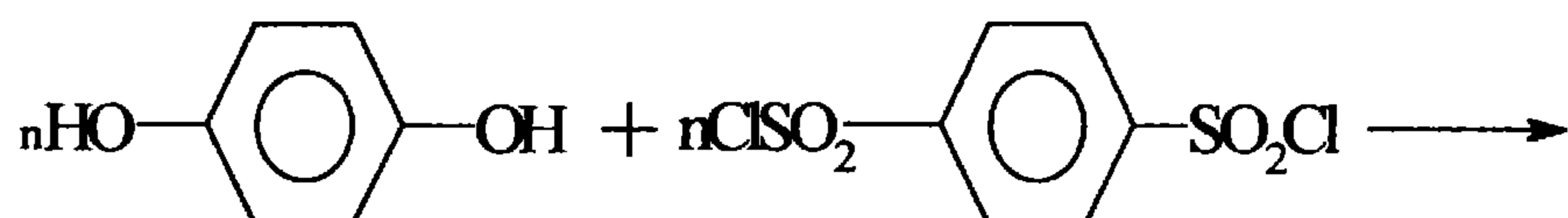
بوليمر متشابك

يمتاز البوليمر المتشابك بصفات ميكانيكية وكيميائية جيدة تجعلها صالحة للاستعمال كمادة بلاستيكية وكمواد طلائية . تسمى البولي استرات المتشابكة بهذه الصورة براتنجات الالكايد Alkyde resin .

## 6- البولي استرات المشتقة من أحماض غير كربوكسيلية

### Polyesters derived from non carboxylic acids

توجد أنواع من البولي استرات التي تحضر من تفاعل أحماض غير كربوكسيل مع الجلايكولات كالبولي سلفونات Polysulphnoate والبولي فوسفات Polyphosphate وتحضير هذه الأنواع من البولي استرات كما يلي:



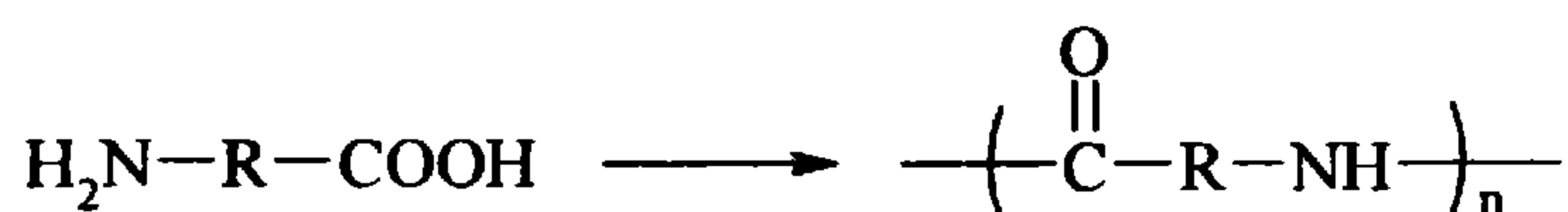
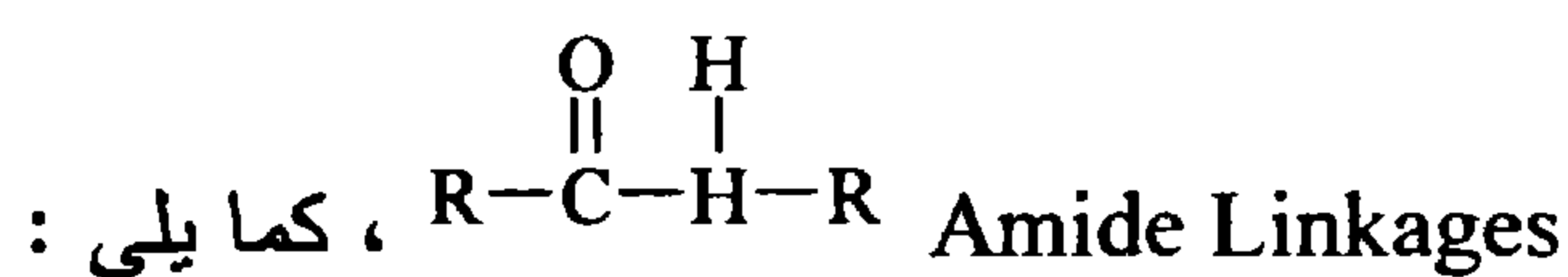
داي كلوريد حامض الفوسفونيك

بولي فوسفونات

## 7- البولي اميدات Polyamides

تعرف البولي اميدات تجارياً باسم النايلون Nylon . ولقد أصبح النايلون بديلاً عن الصوف والحرير الطبيعي في صناعة الألياف الصناعية .

إن الصوف والحرير والشعر والوبر هي بوليمرات طبيعية Natural polymers بروتينية تكونت في الخلايا الحيوانية بعمليات بلمرة حياتية للأحماض الأمينية . تشترك جميع هذه النواتج الطبيعية مع النايلون بكونها تتكون من وحدات كثيرة مرتبطة بعضها ببعض الآخر ارتباطات اميدية



ومن المعروف إن خيوط النايلون تدخل في صناعات متنوعة ، كصناعة الأنسجة والحبال وفي صناعة الإطارات المطاطية وتدخل أيضاً في الكثير من الصناعات وفي صناعة الأفلام Films ، وفي صناعة الأنابيب وغيرها من المواد الأخرى .

ولو نظرنا الى درجات انصهار هذه البوليمرات نجد أنها تبدأ بـ 308° للنايلون 64 ثم تنخفض في الذي يليه (النايلون) 65 (له درجة انصهار 223°) . وتنخفض درجات الانصهار كلما زاد عدد ذرات الكربون بين الارتباطات الاميدية ومن الجدير بالذكر أن البولي اميدات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن النايلون-66 لا تصلح كألياف صناعية لإنخفاض درجة انصهارها كما بالجدول . يلاحظ وجود علاقة بين عدد ذرات الكربون الفاصلة بين المجاميع الأميدات وبين درجات انصهارها. فالبولي إميدات التي تكون وحداتها المتكررة حاوية على عدد زوجي من ذرات الكربون واقعة بين



مجموعتي الأמיד تكون عادة ذات درجات إنصهار أعلى من البولي إيميدات التي لها عدد فردي من ذرات الكربون بين مجموعتي الأמיד بشرط أن تكون الأوزان الجزيئية للنوعين من البولييمرات متقاربة .

جدول بعض أنواع البولي أميدات ودرجات انصهارها التقريبية

الاسم التجاري	القانون الكيميائي للوحدة المتكررة	درجة الانصهار °م
نايلون 3	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_2\text{—C(=O)—}$	320 – 330
نايلون 4	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_3\text{—C(=O)—}$	265
نايلون 5	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_4\text{—C(=O)—}$	250 – 270
نايلون 6	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_5\text{—C(=O)—}$	215
نايلون 7	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—C(=O)—}$	233
نايلون 8	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_7\text{—C(=O)—}$	195 – 200
نايلون 9	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_8\text{—C(=O)—}$	200
نايلون 10	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_9\text{—C(=O)—}$	188
نايلون 11	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_{10}\text{—C(=O)—}$	185 – 190
نايلون 12	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_{11}\text{—C(=O)—}$	180
نايلون 64	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_4\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_4\text{—C(=O)—}$	308
نايلون 65	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_5\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_4\text{—C(=O)—}$	223

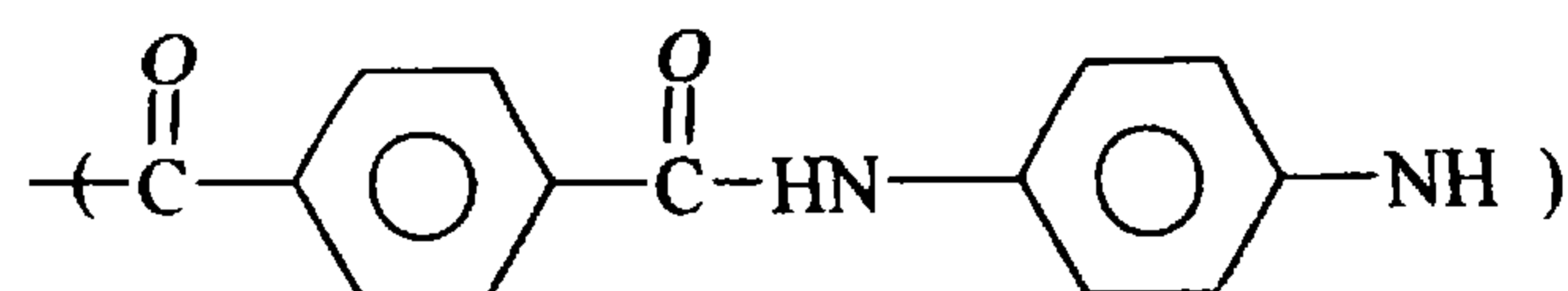
تابع جدول بعض أنواع البولي أميدات ودرجات انصهارها التقريبية

الاسم التجاري	القانون الكيميائي للوحدة المتكررة	درجة الانصهار °م
نايلون 66	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_4\text{—C(=O)—}$	265
نايلون 104	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_4\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_8\text{—C(=O)—}$	236
نايلون 105	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_5\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_8\text{—C(=O)—}$	186
نايلون 106	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_8\text{—C(=O)—}$	228

كما نرى من الجدول أن درجات انصهار البولي اميدات تنخفض بزيادة عدد ذرات الكربون المحصورة بين الكربونيل ومجموعة NH فى الوحدات المتكررة مثلاً درجة إنصهار النايلون 10 هو أقل بكثير من درجة انصهار النايلون 4 أو نايلون 5 .

كما يلاحظ أن درجات انصهار البولي اميدات عالية نسبياً مقارنة بدرجات انصهار البولي استرات ، فدرجة انصهار بولي (هكسامثيلين) اديب أميد) والمعروف بنايلون 66 تبلغ 265°م بينما درجة انصهار بولي (هكسامثيلين اديبات) هي 260°م فقط .

تمتاز البولي اميدات الاروماتية عادة لانها متضمنة بدرجات انصهارها العالية وثباتها الحراري الجيد لأنها متضمنة سلسلة من اميدات التيرفتال ، فإذا كان البولي أميد مشتقاً من تركيب الوحدة المتكررة لأحدى هذه الأنواع هي :

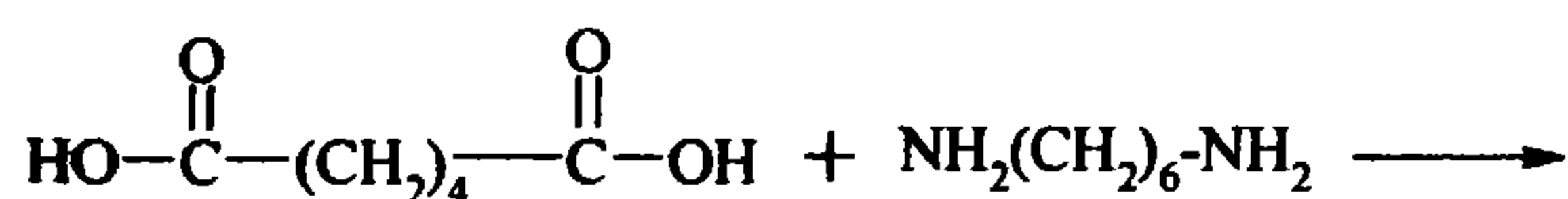


والجدول كما يلي :

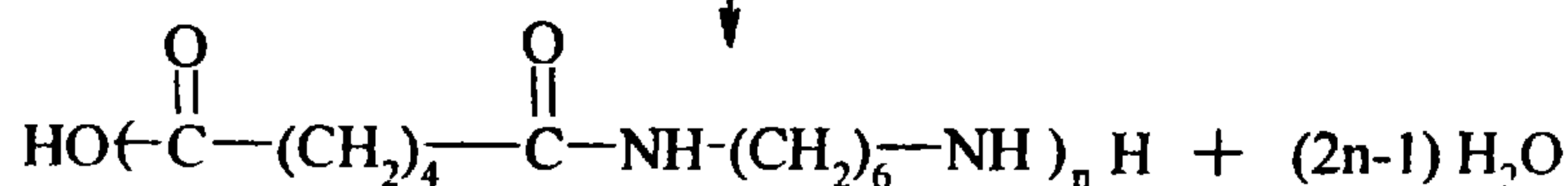
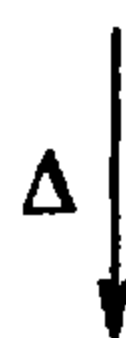
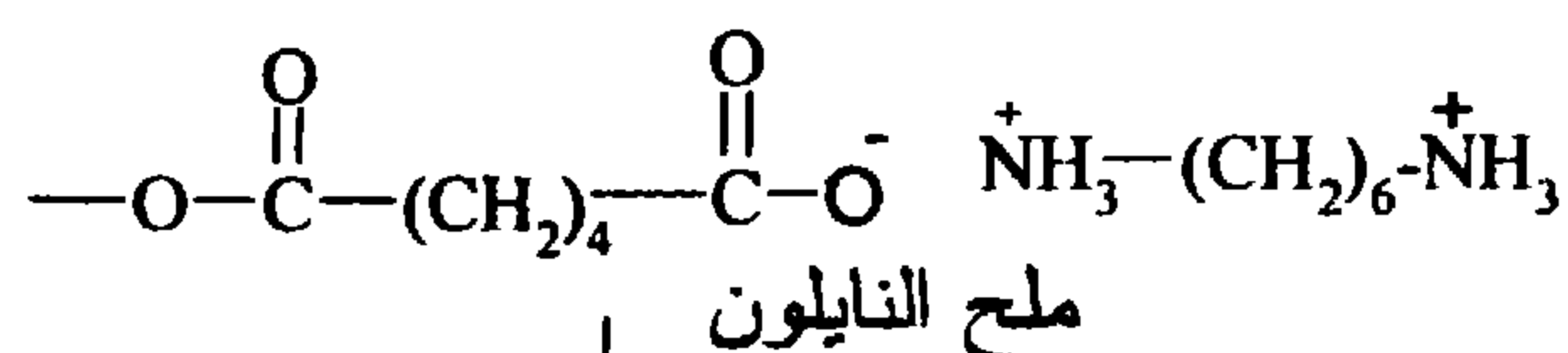
درجات انصهار بعض التيرفتا لاميدات المشتقة من ثنائي امينات مختلفة حاوية على عدد مختلف من ذرات الكربون .

الداي أمين	درجة الانصهار البلورية °م
اثيلين داي أمين	455
تراي مثيلين داي أمين	399
تترا مثيلين داي أمين	436
ينتامثيلين داي أمين	353
هكسا مثيلين داي أمين	371
هبتا مثيلين داي أمين	341

يعد النايلون 66 من أجود أنواع البولي اميدات لانتاج الألياف الصناعية، ويليه البولي (اوميكا - كابرواميد) وفيما يلي معادلة تحضير كل منهما:

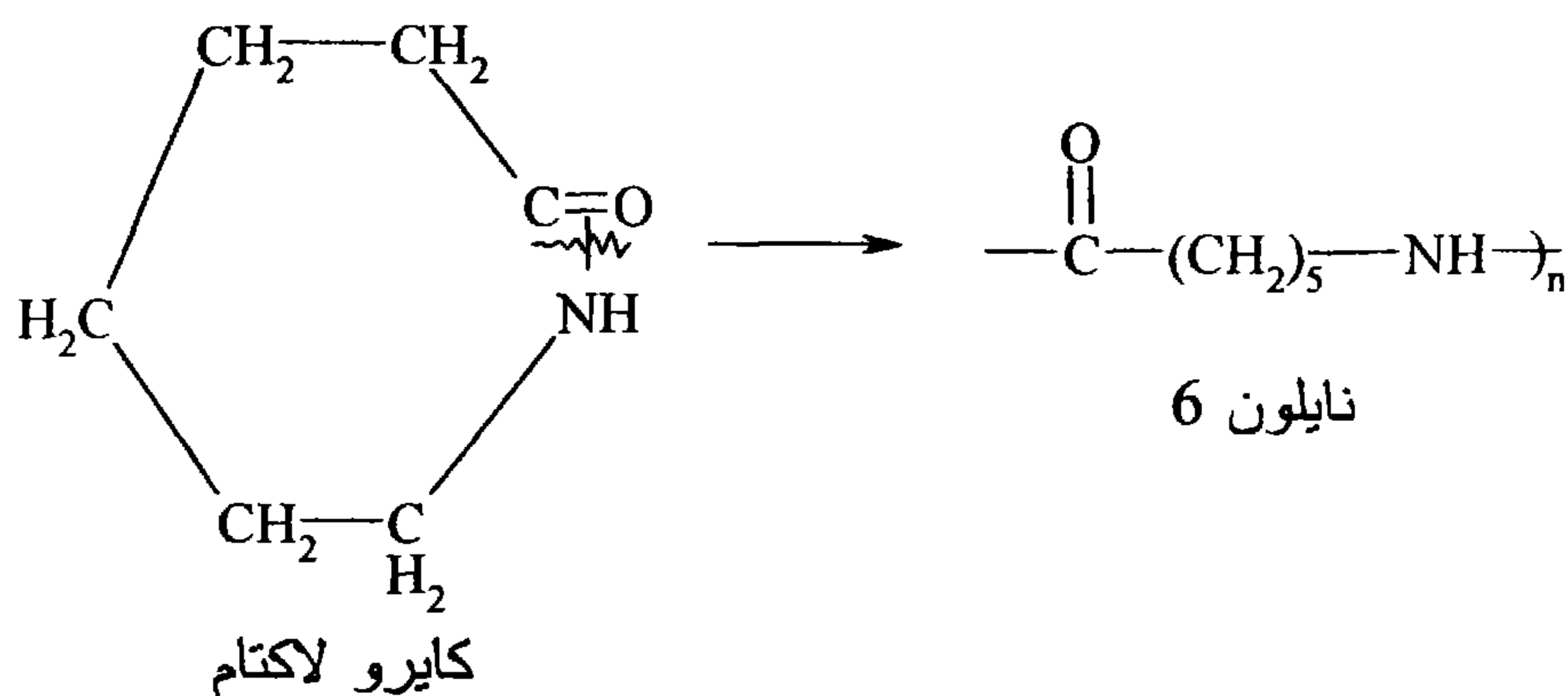


Adipic acid  
حمض الأديبيك



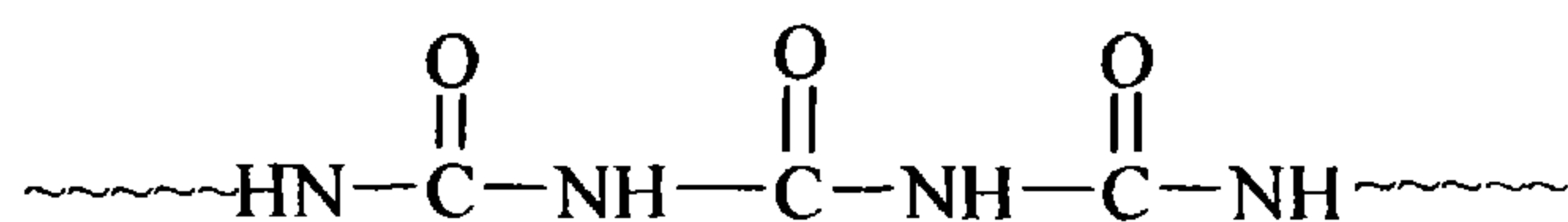
نايلون 66

ويحضر النايلون 6 على النطاق التجاري من الكايرو لاكتام الذي يمكن بلمرته أيونياً (أنايونياً أو كاتايونياً) وكما يلي :



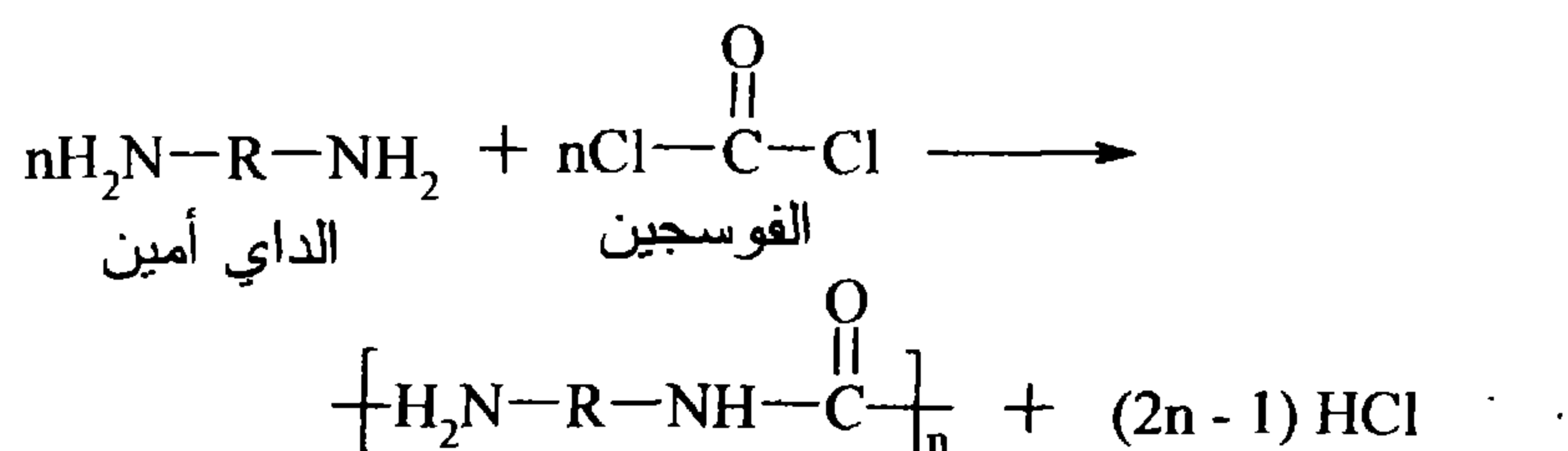
### 7- البولي يوريا Polyurea

البولي يوريا أحد أنواع البولي أميدات وذلك لوجود ارتباطات اميدية في السلسلة البوليمرية ولهذه البوليمرات التركيب الآتي :



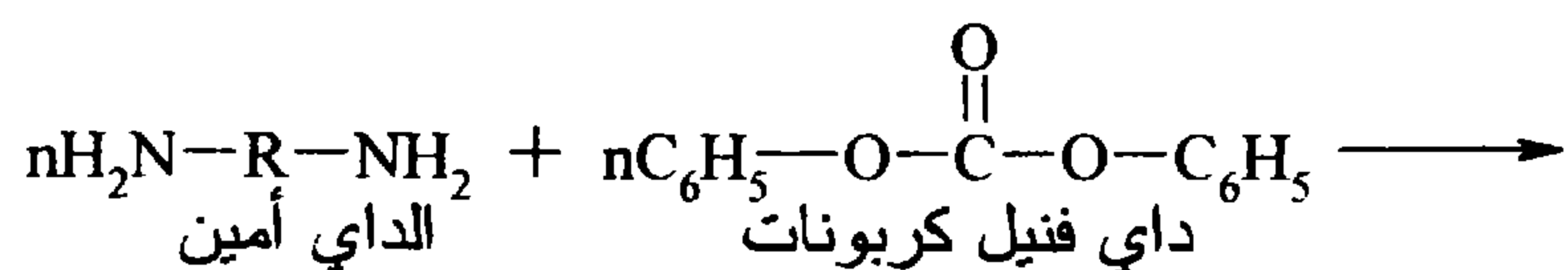
وطرق تحضير البولي يوريا هي كما يلي :

أولاً : معاملة الفوسجين بثنائي الأمين :

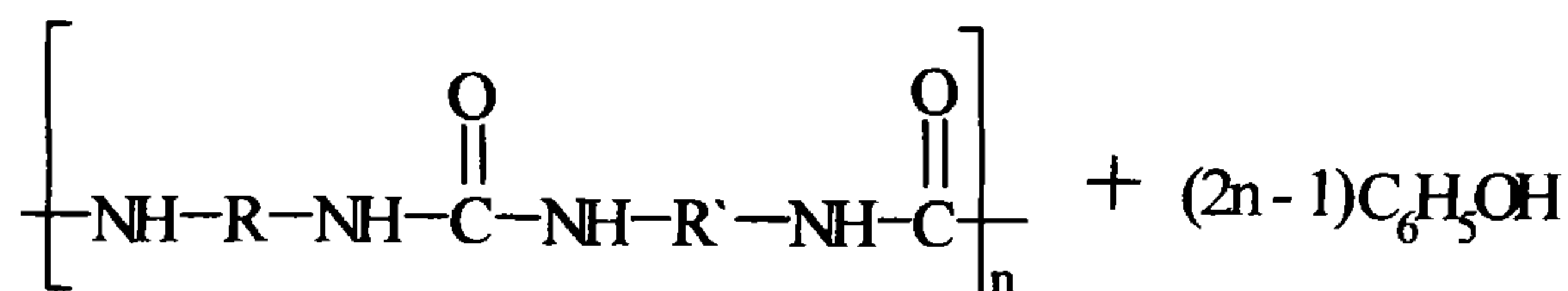
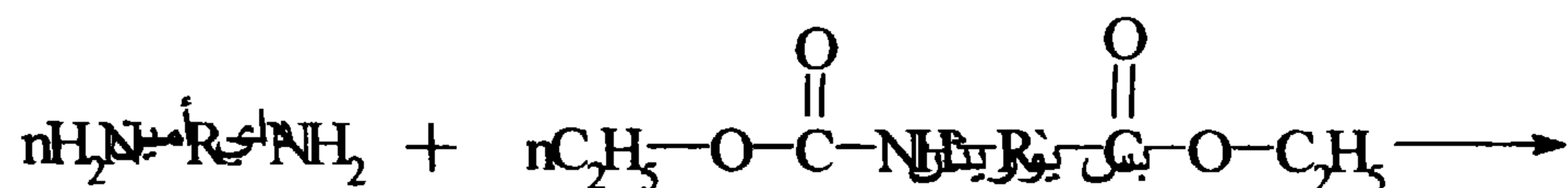
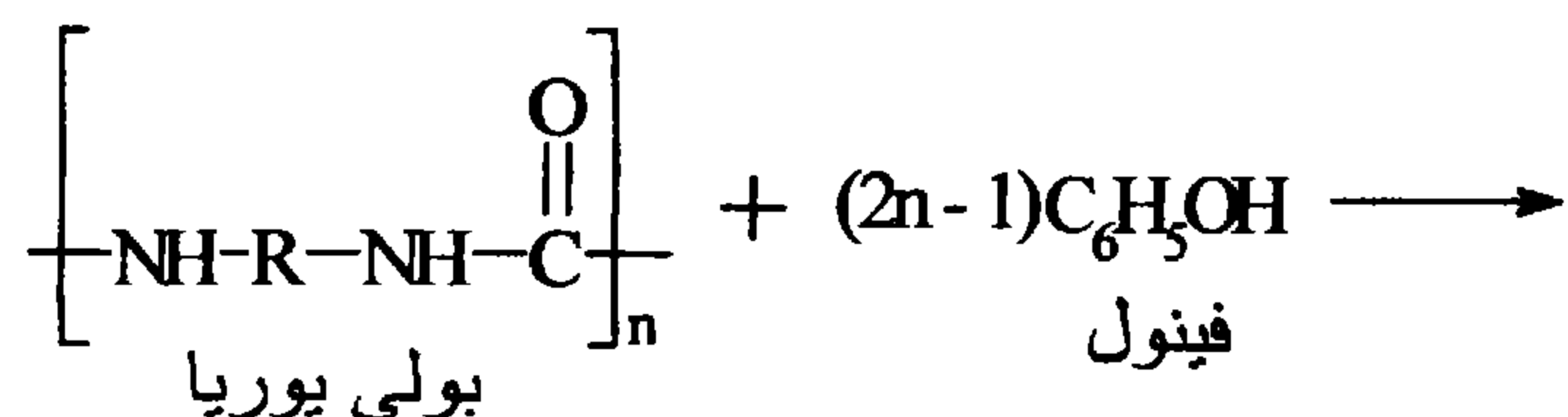


يستخدم البولي يوريا صناعياً لتحضير خيوط الأنسجة كما فى النايلون ، ويمتاز بمتانته وارتفاع درجة انصهاره نسبة للنايلون .

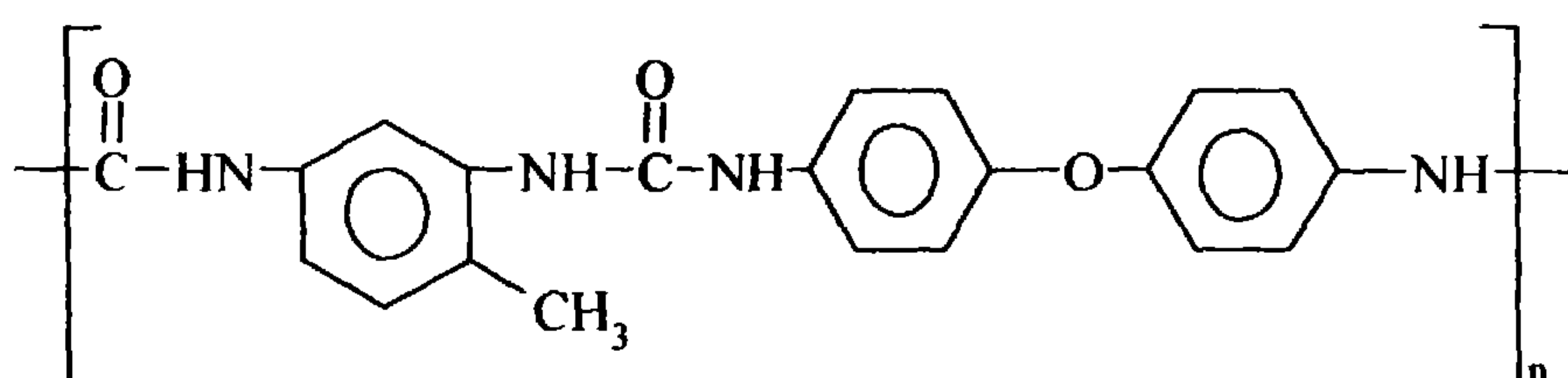
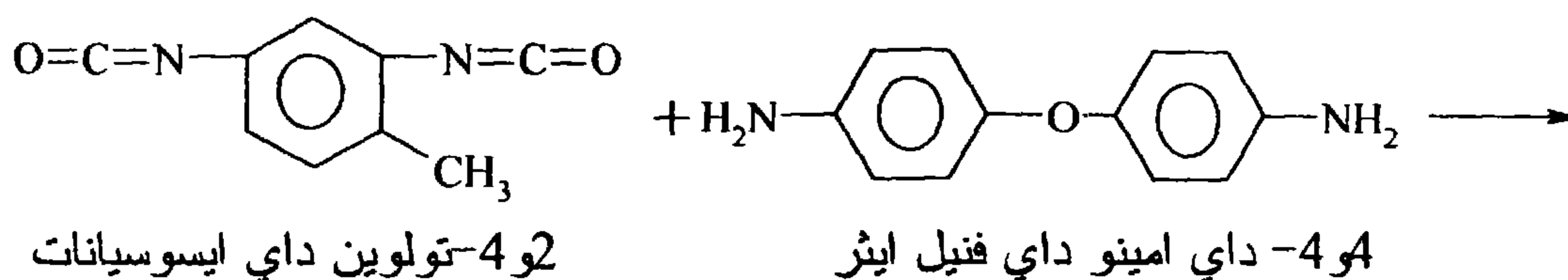
ثانياً : تفاعل مركبات الداي أمين مع داي فنيل كربونات :



ثالثاً : تفاعل مشتقات البس يوريثان مع الداي أمينات :



رابعاً : يتفاعل الايسوسيانات مع الأمينات الثنائية :



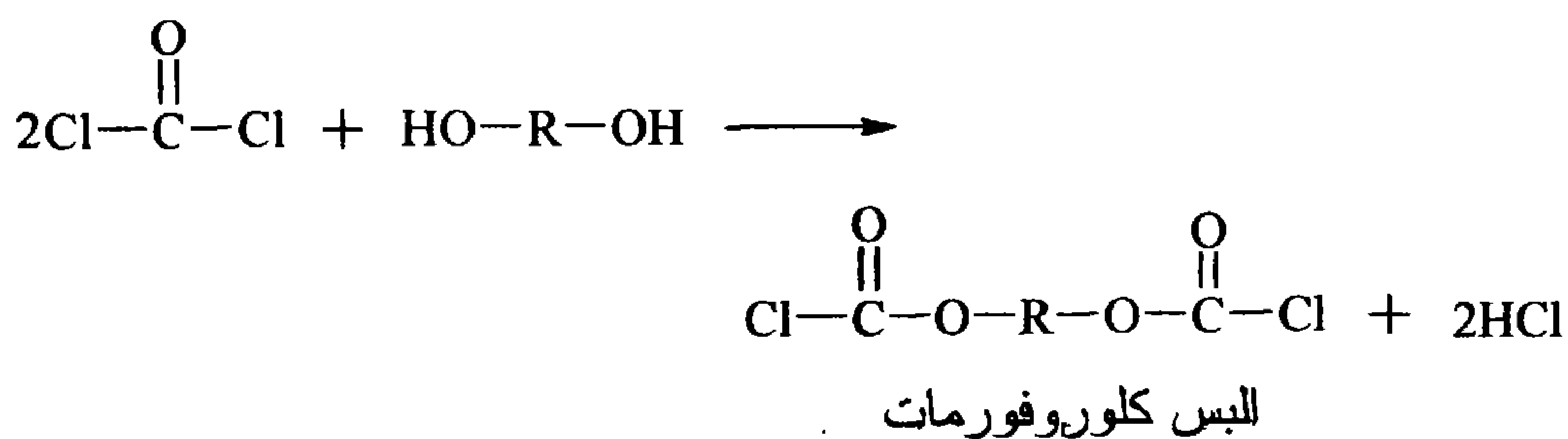
### 8- بولي يوريثان Polyurethane

ويسمى أيضاً ببولي كاربامات نسبة إلى حامض الكارباميك  $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$ . هناك تشابه بين تركيب البولي يوريا والبولي يوريثان حيث يمكن اعتبارهما مشتقات حامض الكربونيك . للبولي يوريثان استعمالات متعددة منها في صناعة الألياف والخيوط وخاصة المرنة منها والمواد اللاصقة ، والاطلية ، والمطاط وكذلك في صناعة البلاستيك الاسفنجي بنوعيه المرن والصلب .

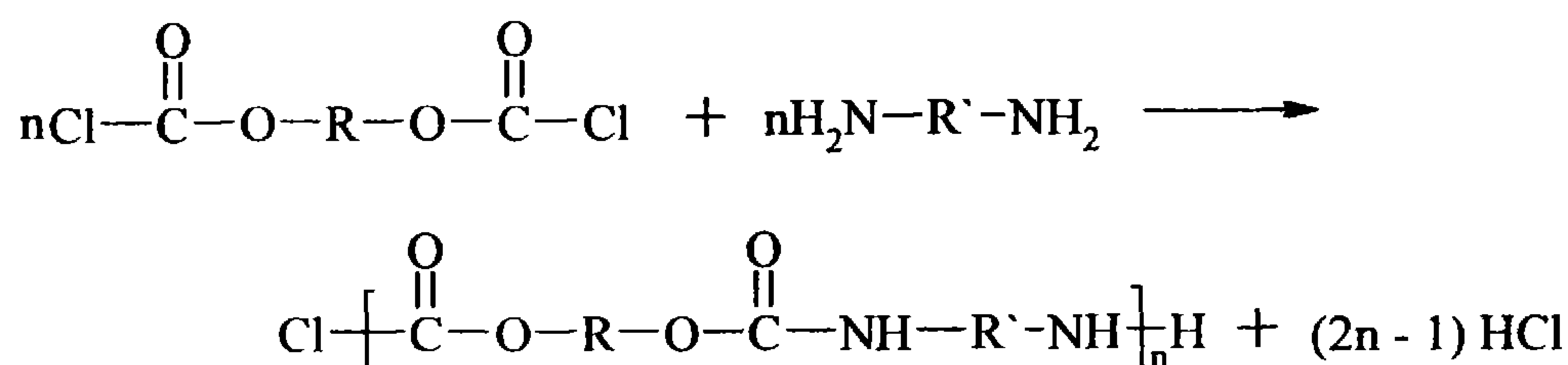
### طرق تحضير البولي يوريثان

#### أولاً : تفاعل بس كلورفورمات مع الداي أمينات :

ويتم تحضير البس كلورفورمات من تفاعل الفوسجين مع الدايلولات Diols أو مع البس فينولات كما يلي :

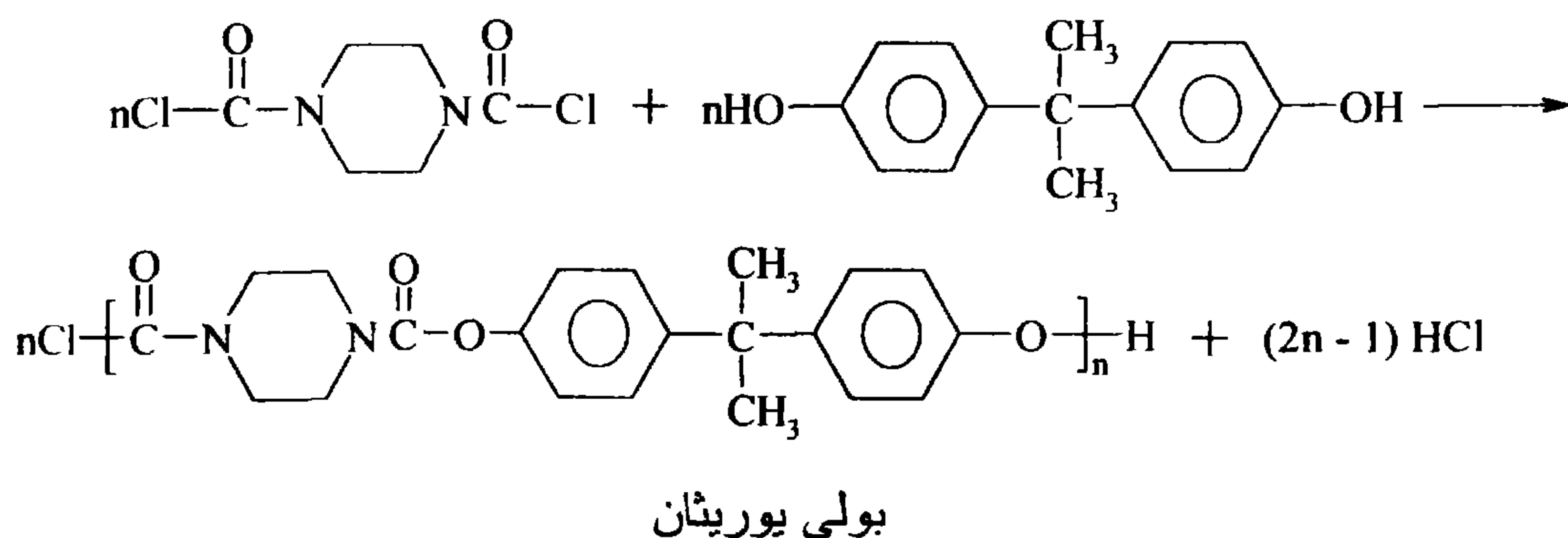


ثم يفاعل البس كلوروفورمات مع الداى أمينات :



ويكون تفاعل الفوسجين فى الخطوة الأولى أسرع من تفاعل البس كلوروفورمات مع الداى أمين والبوليمر الناتج من هذا التفاعل له درجة انصهار ودرجة تلين Softening point أقل مما للبولي أميدات .

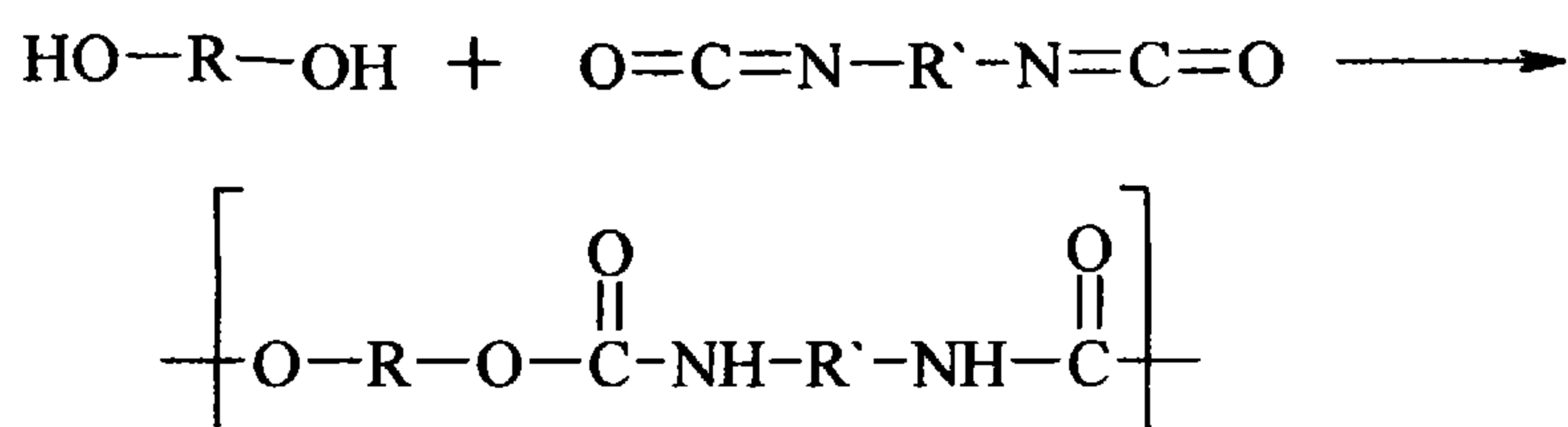
ثانياً : تفاعل كلوريد البس الكريامويل مع البس فينولات كما يلي :



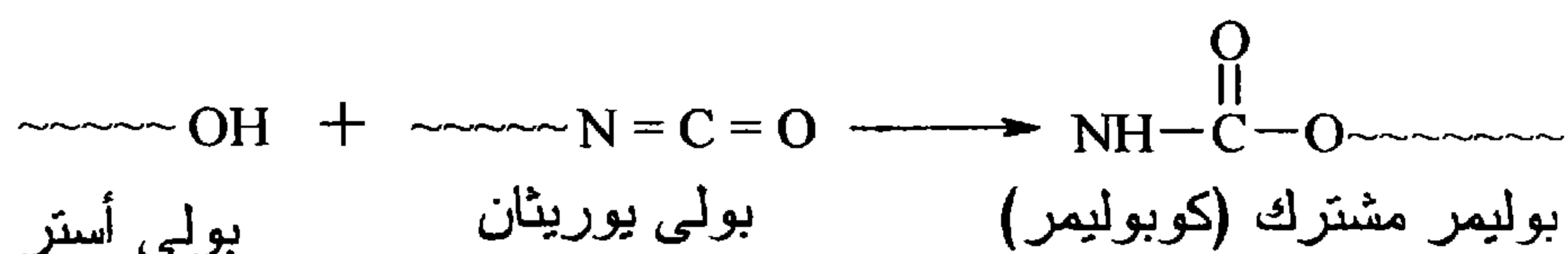


**ثالثاً : إضافة الكحولات إلى الداي ايسوسيانات :**

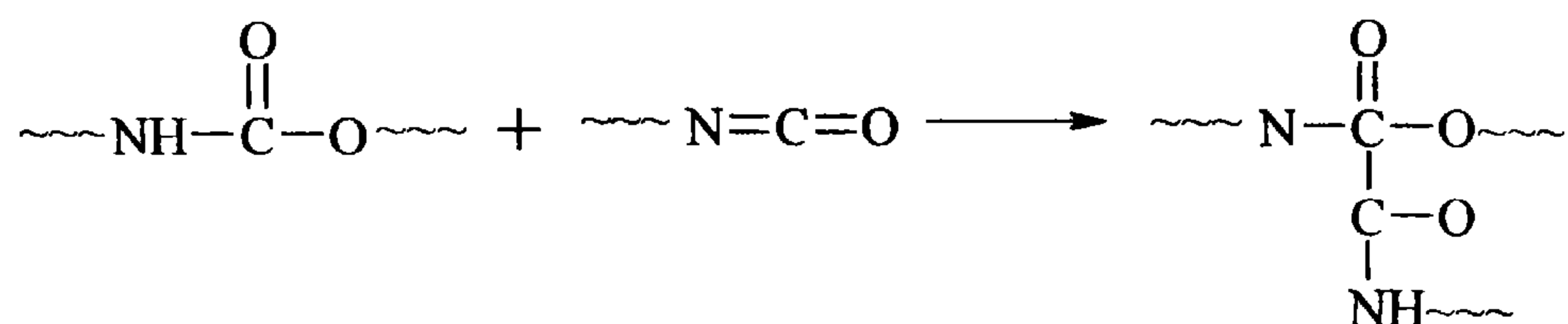
ويمكن إسراع التفاعل بإضافة كميات قليلة من أمين أو من ملح معدني كعامل مساعد كما يلي :



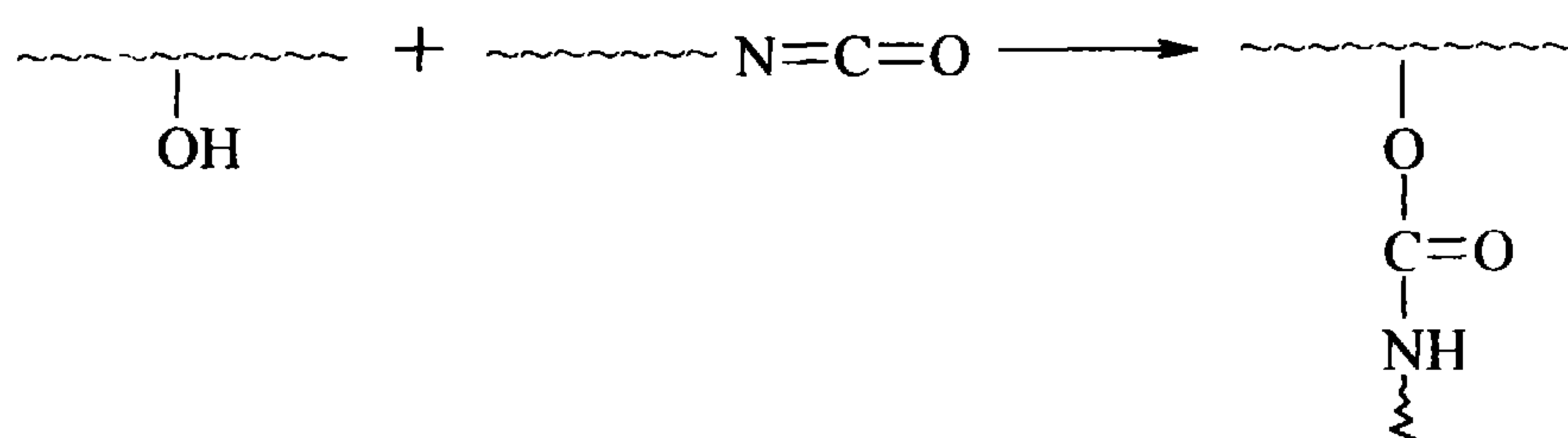
ويمكن أن يستخدم البولي يوريثان المحضر بهذه الطريقة في صناعة ألياف مرنة أو مركبات مطاطية وذلك عن طريق إجراء البلمرة المشتركة Copolymerization بين البولي يوريثان أعلاه وبولي أستر ذو وزن جزيئي قليل . حيث يحدث التفاعل بين نهايات البولي أستر المنتهية بمجاميع الهيدروكسيل وبين مجموعة الايزوسيانات الحرة في البولي يوريثان .



ويمكن تحويل البوليمر المشترك (كوبوليمر) أعلاه إلى مادة مطاطية بمفاعلتها مع كمية إضافية من البولي يوريثان حيث ينتج بوليمر مشترك متشابك ذو مجاميع رابطة من نوع جديد تسمى الوفانات Allophanate كما يلي :



وقد أمكن تحضير بولي يوريثان متشابك بمفاعلة البولي يوريثان مع أستر محضر من كحول متعدد الهيدروكسيل فيكون بذلك محتوياً على مجاميع هيدروكسيل جانبية حرة يمكنها أن تتفاعل مع مجاميع الايزوسيانات الحرة كما يلي :



### البولي يوريثان المسامي (الاسفنجي) Polyurethane foam

تستخدم كميات كبيرة من البولي يوريثان على هيئة كتل مسامية تسمى بالرغوة Foam أو البلاستيك المسامي ويصنع على نوعين هما :

1- البلاستيك المسامي المرن Flexible foam

2- البلاستيك المسامي الصلب Rigid foam

يستخدم النوع الأول في كثير من الأغراض منها في صناعة الأثاث ومقاعد السيارات بينما يستخدم النوع الثاني لتغليف الأجهزة أثناء شحنها وفي تغطية السقوف لغرض المحافظة على الحرارة والصيانة .

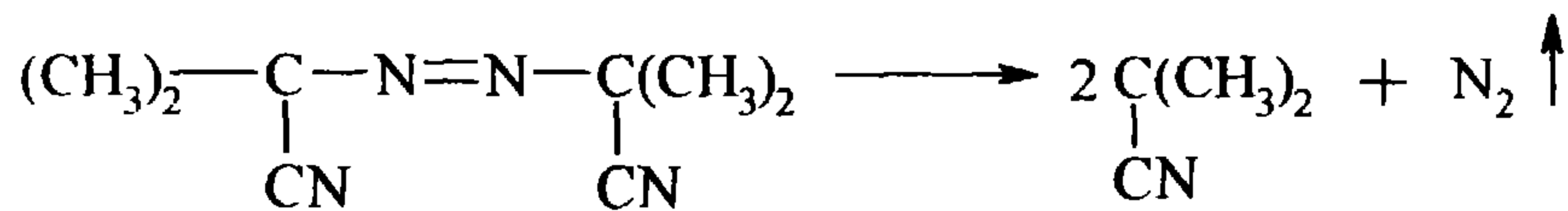
وهناك طرقاً متعددة لصناعة البلاستيك المسامي وفقاً لنوع البوليمر ، ولكنه بشكل عام هناك طريقتان رئيسيتان هما :

## الطريقة الأولى (الطريقة الميكانيكية):

الأولى تسمى بالطريقة الميكانيكية mechanical foaming وفي هذه الطريقة يتم نفخ منصهر البوليمر بطرق ميكانيكية كاستخدام تيار من غاز حامل ينطلق بسرعة مناسبة خلال عجينة البلاستيك فتتكون تجاويف ومسامات كثيرة بفعل فقاعات الغاز ، وهكذا يتكون بوليمر مسامي تتخلله فقاعات هوائية. وتعتبر هذه الطريقة غير ناجحة مع بعض البوليمرات الأخرى مثل البولي ستايرين المسامي Polystyrene foam .

## الطريقة الثانية (الطريقة الكيميائية)

والطريقة الثانية لإنتاج الرغوة البوليمرية هي الطريقة الكيميائية وتكون باستخدام مواد كيميائية غير مستقرة تتفكك بتأثير الحرارة وينتج غازات داخل العجينة البلاستيكية فتسلك كعوامل نافخة Foaming agents ومن المواد المستعملة لهذا الغرض على النطاق الصناعي هي مادة الازوبس أيزوبيوتيرونتريل "AIBN" التي تتفكك عند تسخينها فوق درجة 45°م وينتج غاز النتروجين كما يلي :

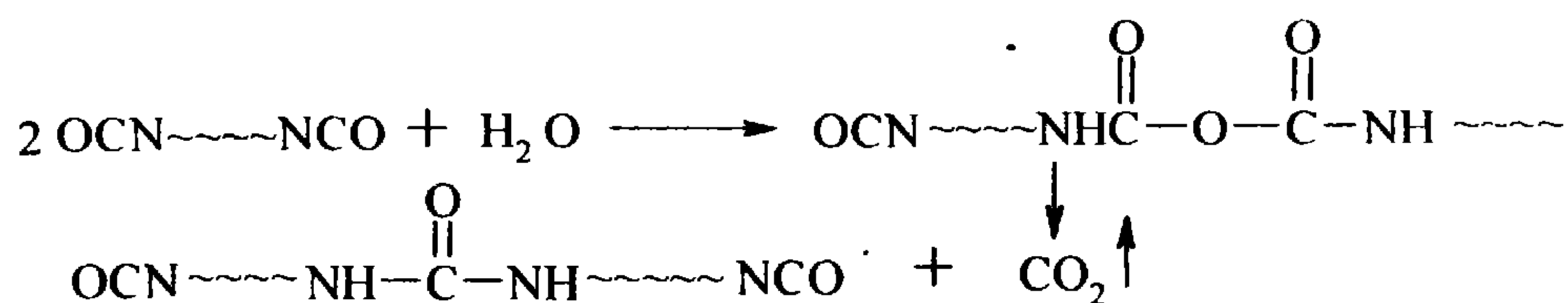


بالإضافة إلى المواد النافخة تضاف إلى منصهر بعض المواد المستحلبة Emulsifier والمثبتات Stabilizers لغرض تثبيت البوليمر المسامي وبالنسبة إلى البولي يوريثان المسامي فيمكن تحضيره من دون

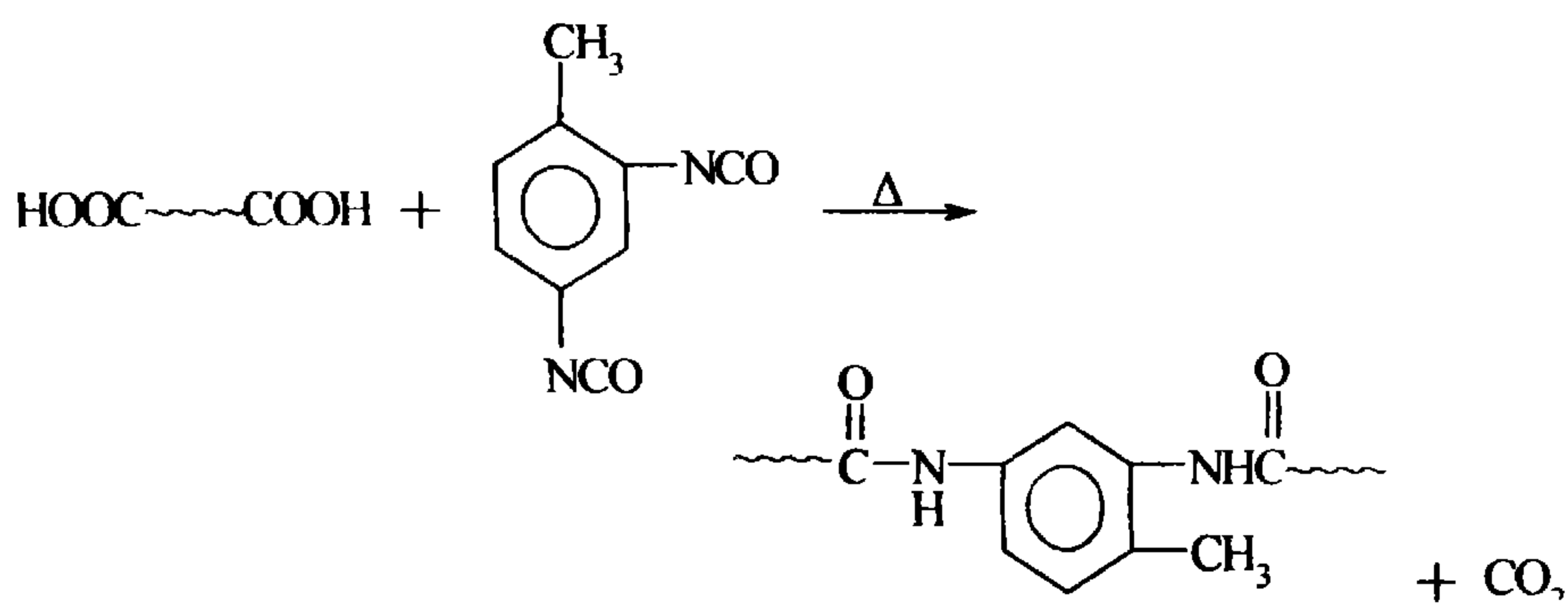
إضافة مواد نافخة وذلك لإمكانية تفاعل مجاميع الايزوسيانات فى البولي يوريثان مع مركبات خاصة بحيث تحرر غازات وأبخرة تسلك كعوامل نافخة.

ولقد وجد أنه عند إضافة كميات محددة من الماء إلى البولي يوريثان ذو الوزن الجزيئي البسيط والتي تنتهي سلسلة بمجاميع الايزوسيانات يؤدي إلى التفاعل وتكوين ارتباطات أميدية (-NH-CO-) كالتى فى اليوريا ومصحوبة بفقدان جزيئات من غاز ثاني أكسيد الكربون.

وهذا التفاعل يزيد الوزن الجزيئي للبوليمر من ناحية ويقوم ثاني أكسيد الكربون الناتج بعملية النفخ مكوناً البولي يوريثان المسامي من ناحية أخرى كما يلي :



أما البولي أسترات المنتهية بالكربوكسيل فيفاعل مع الايسوسيانات لتحضير البلاستيك المسامي المرن حيث تتكون المجاميع الأميدية Amide Linkage كما يلي :



والداي ايزوسيانات المألوفة الاستعمال لهذا الغرض مزيج من 4،2 ، 6،2-  
داي ايزوسيانات الطولين Toluenediisocyanate وكذلك 4 و 4'-داي فنيل  
ميثان - داي ايزوسيانات 4,4'-diphenylmethane diisocyanate .

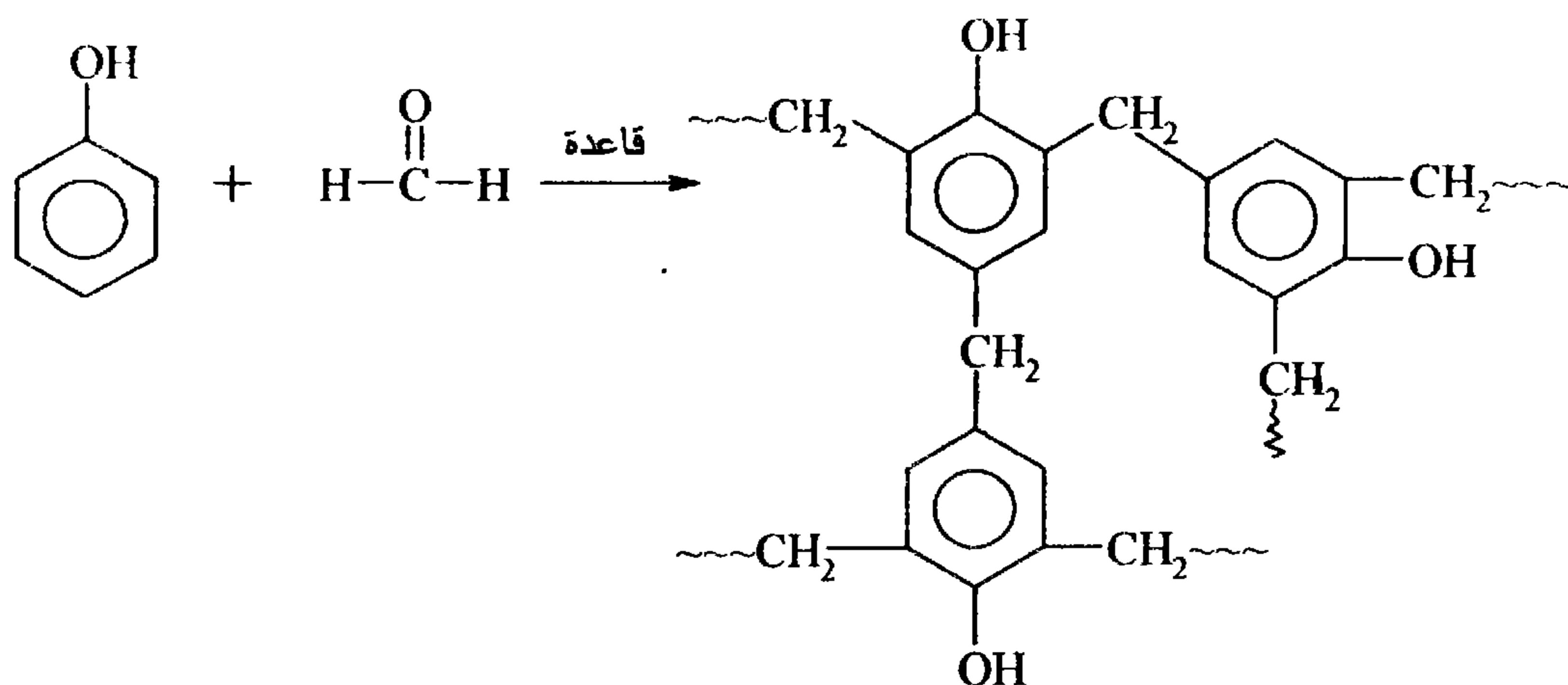
وتعجل هذه التفاعلات عادة بواسطة بعض الأملاح الفلزية مثل 2-  
اثيل هكسوات القصديروز Stannous-2-ethyl hexoate وبعض الأمينات  
الثالثية tertiary amines مثل المركب Diazabicyclo 2-2-2 octane .

### منتجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde Resins

تعتبر هذه البوليمرات من أقدم أنواع البوليمرات الصناعية المخلقة ،  
ويعرف تجارياً تحت أسم "فينوبلاست Phenoplast" ويحضر البولي فينول  
فورمالدهيد بطريقتين :

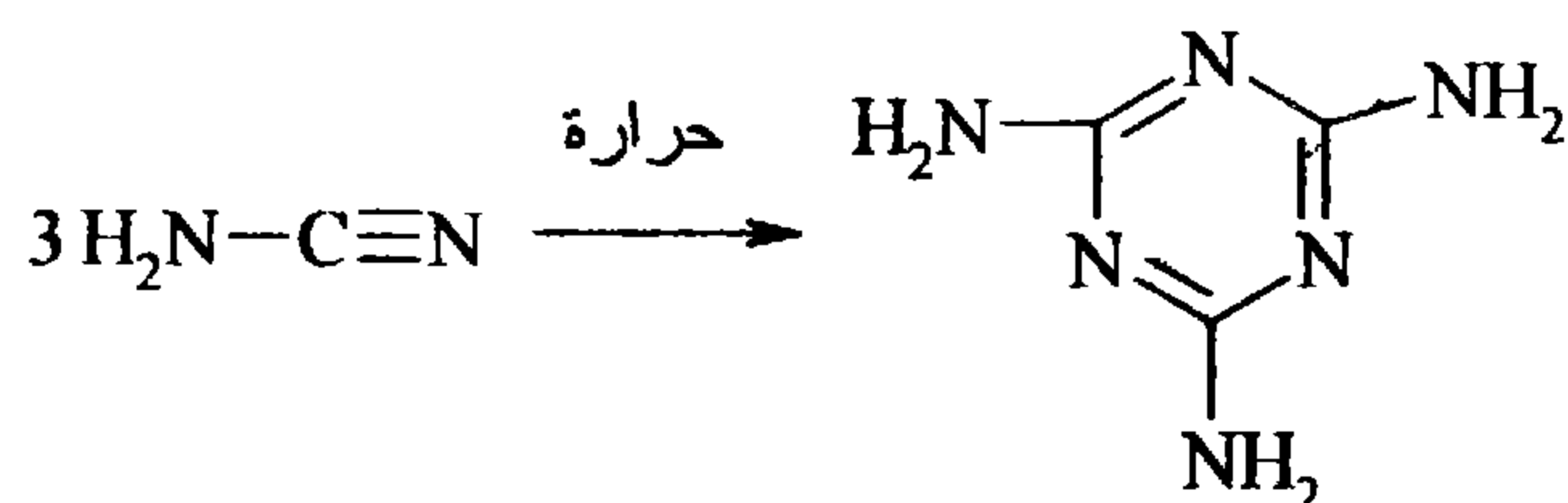
الطريقة الأولى يستخدم فيها عامل مساعد قاعدي ويتكون في البداية  
بوليمر يسمى تجارياً بـ "ريسول Resole" وعند معاملته الحرارة يتحول إلى  
بوليمر صلب .

أما الطريقة الثانية فيستخدم فيها عامل مساعد حامضي ويتكون في البداية  
بوليمر يسمى بالنوفولاك "Novolac" الذي يتطلب إضافة كميات جديدة من  
الفورمالدهيد ليأخذ البوليمر تركيبه النهائي كما يلي :

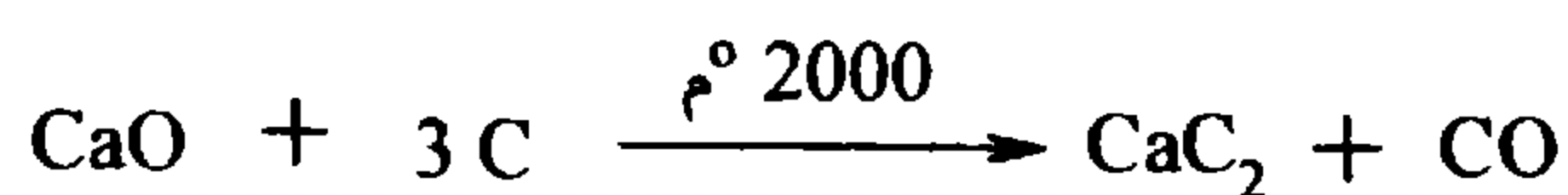


### راتنجات الميلامين فورمالدهيد Melamine-Formaldehyde Resin

الميلامين جزيئة حلقية غير متجانسة ويمكن أن تحضر من بلمرة ثلاث جزيئات من السياناتريد Cyanamide كما يلي :



ويحضر السياناتريد من الجير الحي والكربون كما يأتي :



## الأسئلة

1 : ما هي ميزات السلسلة الجزيئية في البولي استرات الصالحة لصناعة الأنسجة . مع ذكر فوائد البولي استرات الالفاتية .

2 : أكتب المعادلات الكيميائية لتحضير المركبات الآتية صناعياً :

أ- تيرفتالات الداى مثيل .

ب- جلايكول الاثيلين .

ج- بولي (كربونات الـ 1 ، 4-فنيلىن) Poly(1,4-phenylene carbonate)

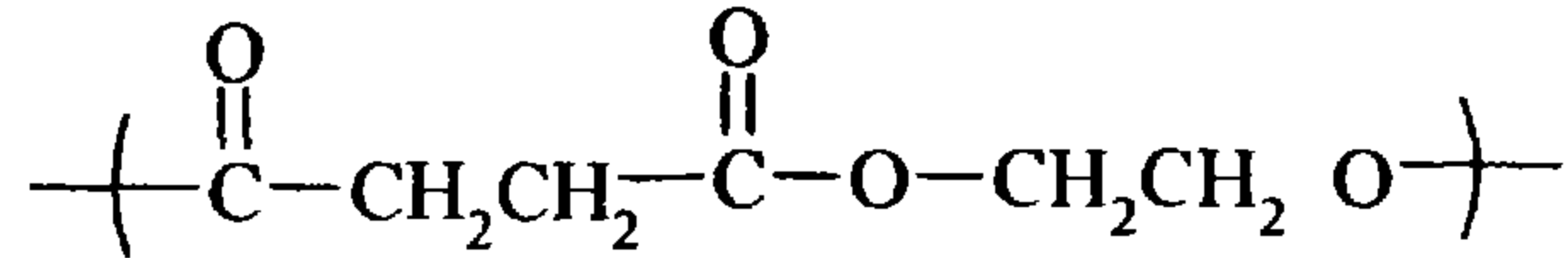
3 : أشرح تفاعل الاسترة بطريقة تبادل الاسترات Transesterification وبين ميزاتهما مع بيان أمثلة ومعادلات كيميائية .

4 : إشرح تفاعل كولبي Kolbe وبين دوره فى تحضير البولي استرات أكتب ميكانيكية للتفاعل .

5 : كيف تحضر بوليمر متشابك من المركبات الآتية :

1- حامض المالىنيك maleic anhydride .

2- بولي استر ذو التركيب الجزيئي التالي :



3- كمية ضئيلة من السنتايرين .

أكتب المعادلات اللازمة .

6 : إشرح كيفية تحضير المواد البلاستيكية الآتية مع ذكر المعادلات الكيميائية.

1- النوفولاك .

2- الريسول .

3- الملائوبلاست .

4- راتنج اليوريا فورمالدهيد .

7 : إشرح ميكانيكية البلمرة بين الفورمالدهيد والفينول .

أ- فى وسط حامضي .

ب- فى وسط قاعدي .

8 : إشرح طريقة تحضير البلاستيك المسامي وما هي استعمالاته .

9 : كيف يحضر النايلون 66 . أشرح ذلك بمعادلات كيميائية . ما هي أهم النقاط الهامة التي يجب ملاحظتها فى هذه الصناعة .

10 : أشرح دور الرابطة الهيدروجينية فى البولي أميدات فى تسهيل عملية بلورتها وارتفاع درجات انصهارها ودرجات انتقالها الزجاجية.





## الباب السابع

# البوليمرات بالإضافة



## الباب السابع

### البلمرة بالاضافة

#### Polymerization by addition

#### البوليمرات بالاضافة :

#### Freeradical Chain Growth Polymerization

يمكن تقسيم بلمرة الإضافة إلى نوعين رئيسيين هما :

أولاً : البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة .

ثانياً : البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية ، وتكون على نوعين : البلمرة الأنيونية والبلمرة الكاتيونية نحن نعلم أنه إذا كانت المجاميع المعوضة كبيرة الحجم فإنها تعيق البلمرة بسبب الإعاقة الفراغية Steric hindrance . أما إذا كانت المجاميع المعوضة من النوع الذي تسحب الإلكترونات Electron withdrawing فإنها تؤدي إلى تقليل الكثافة الإلكترونية على الكربون المتصل بالرابطة المزدوجة . وفي هذه الحالة يفضل بلمرة المونومير بالميكانيكية الأنيونية Anionic polymerization ، كالاكريلونتريل مثلاً . بينما إذا كانت المجاميع المعوضة واهبة للإلكترونات Electron donating groups فإنها تزيد الكثافة الإلكترونية على الرابطة المزدوجة ، ولذلك يفضل بلمرة مثل هذا المونومير بالطريقة الكاتيونية ومثال ذلك البروبلين . وبصورة عامة فإن معظم المونوميرات غير المعاقة فراغياً يمكن بلمرتها بواسطة

الجزور الحرة . ويوضح الجدول نوع البلمرة المناسبة لعدد من مونوميرات الفينيل المهمة تجارياً .

نوع البلمرة المناسبة لبلمرة مونوميرات الفينيل المهمة صناعياً

نوع البلمرة			التركيب الكيميائي	المونومير
أنيونية	كاتيونية	جزور حرة		
√	√	√	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	إثيلين
√	√	√	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	1 أو 3-بيوتاديين
x	√	x	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	1 أو 1-داي الكيل أولفين
√	√	√	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	ستايرين
x	x	√	$\begin{array}{c} \text{HC} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{X} \end{array}$	أولفين أحادي الهالوجين
x	x	√	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R} - \text{C} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	استرات الفينيل
√	x	√	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{C} - \text{OMe} \end{array}$	اكريلات المثيل
√	x	√	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$	اكريلونتريل
√	x	√	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{CN} \end{array}$	مثيل اكريلونتريل
√	x	√	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$	اكريل أميد

✓	x	✓	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	مثيل أكريل أميد
x	✓	x	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$	اثير الفينيل

### أنواع البادئات المستخدمة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة :

#### Type of Initiators used in free redical polymerization

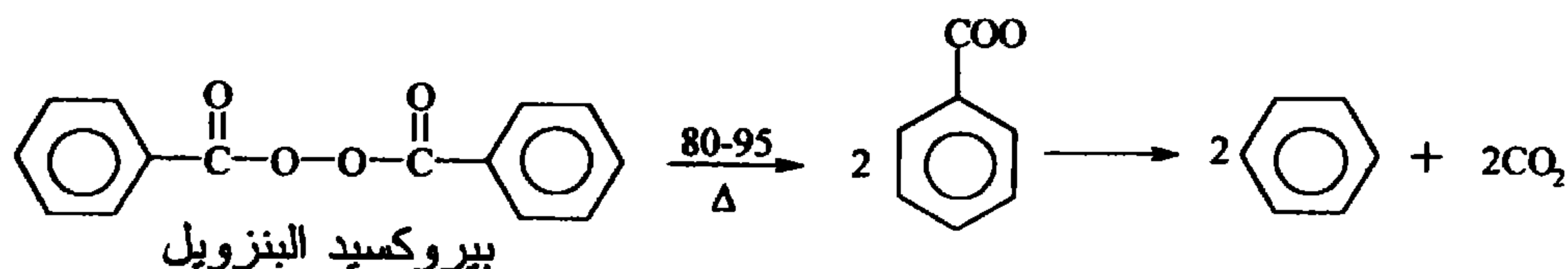
إن البادئات المستخدمة بشكل عام في هذه البلمرة هي مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعالة وقادرة على الارتباط بجزئيات المونومير، لتكوين مراكز فعالة بهيئة جذور حرة يمكنها إضافة مزيداً من جزئيات المونومير ، وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة في فترة وجيزة من الزمن . وهناك أنواعاً مختلفة من هذه البادئات تستعمل في بلمرة مونوميرات الفينيل ولكل منها ميزات الخاصة التي تجعلها مناسبة لبلمرة مونوميرات معينة ولاستخدامات وظروف معينة .

#### أولاً : البادئات الحرارية Thermal Initiators

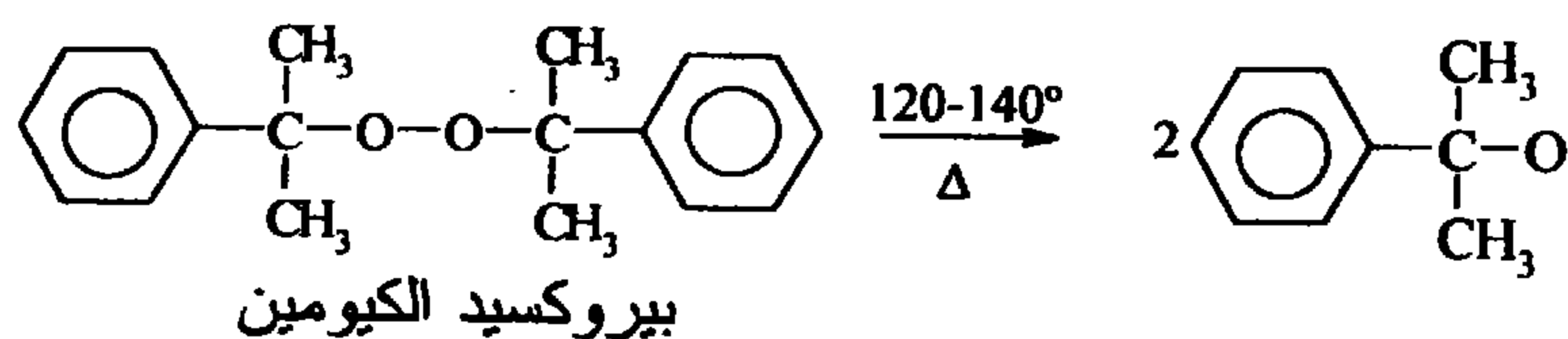
وتشمل هذه على مركبات غير مستقرة نسبياً وتتفكك بتأثير الحرارة مكونة جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة ومن أهم أصناف هذه المركبات هي البيوركسيدات Peroxides والهيدروبيروكسيدات Hydroperoxide ومركبات الأزو Azo-compounds والداي أزو Diazo-compounds وتسمى مثل هذه البادئات في بعض الأحيان بالعوامل المساعدة الحرارية Thermal catalysts ، وهناك عدداً كبيراً من المركبات المختلفة تعود إلى الأصناف السابقة لكنها تختلف من حيث طاقة تفككها ، ولعل أكثر

هذه المركبات استخداماً على النطاق الصناعي هو بيروكسيد البنزويل Benzoyl Peroxide وبيروكسيد الكيومين Cumene Peroxide وازوايزو بيوتيرونتريل Azoisobuteronitrile (AIBN) والمعادلات التالية توضح ذلك:

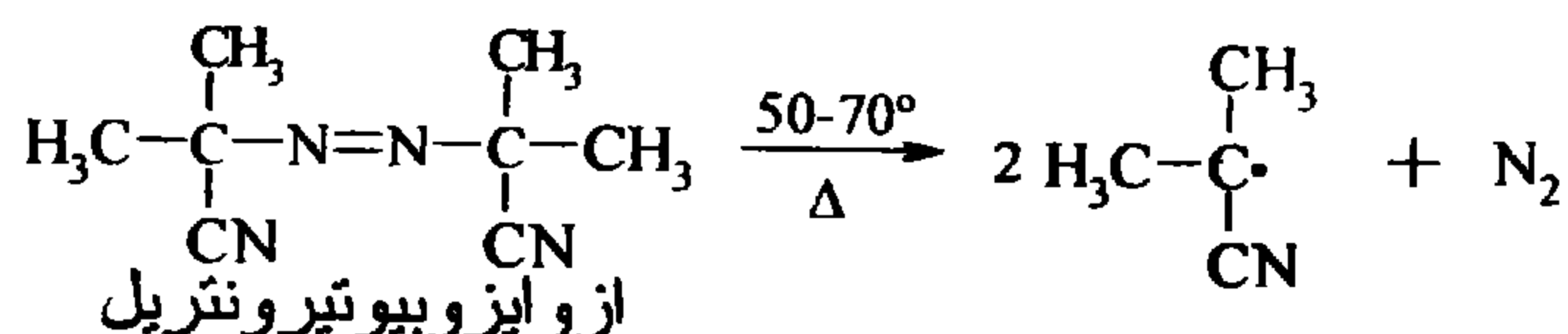
1.



2.



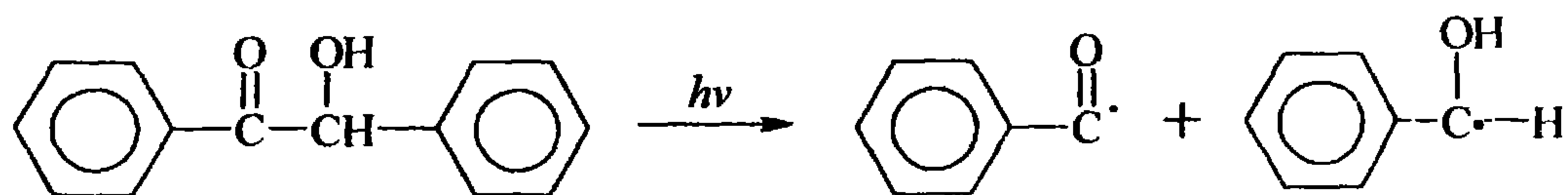
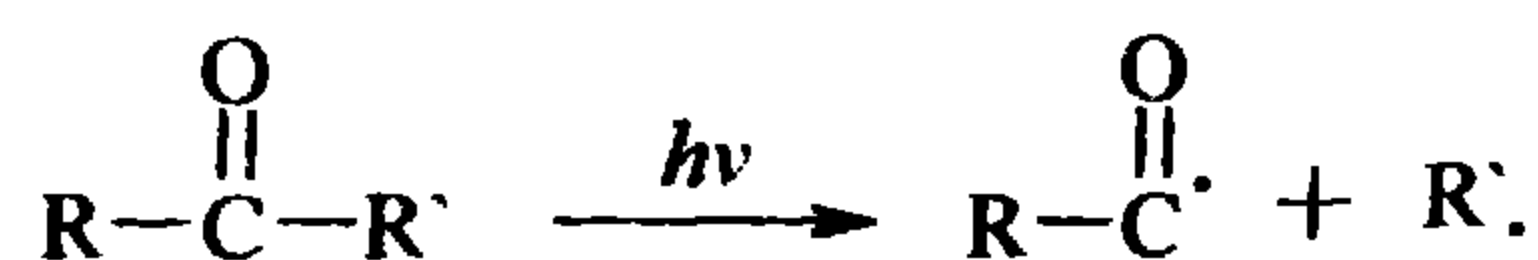
3.



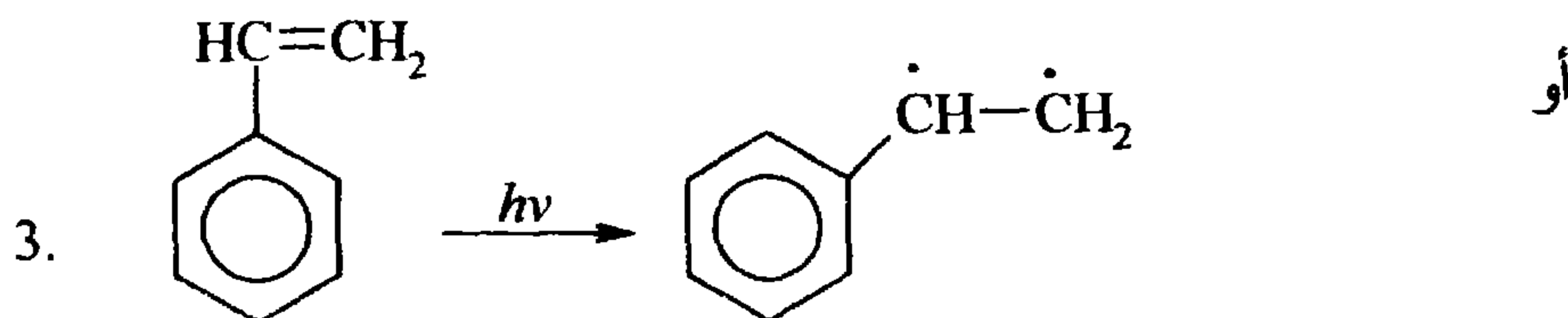
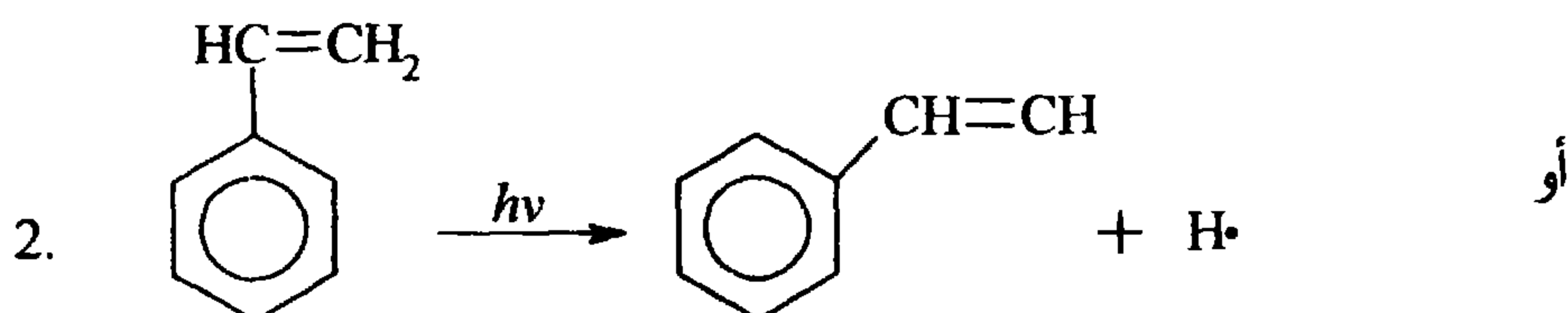
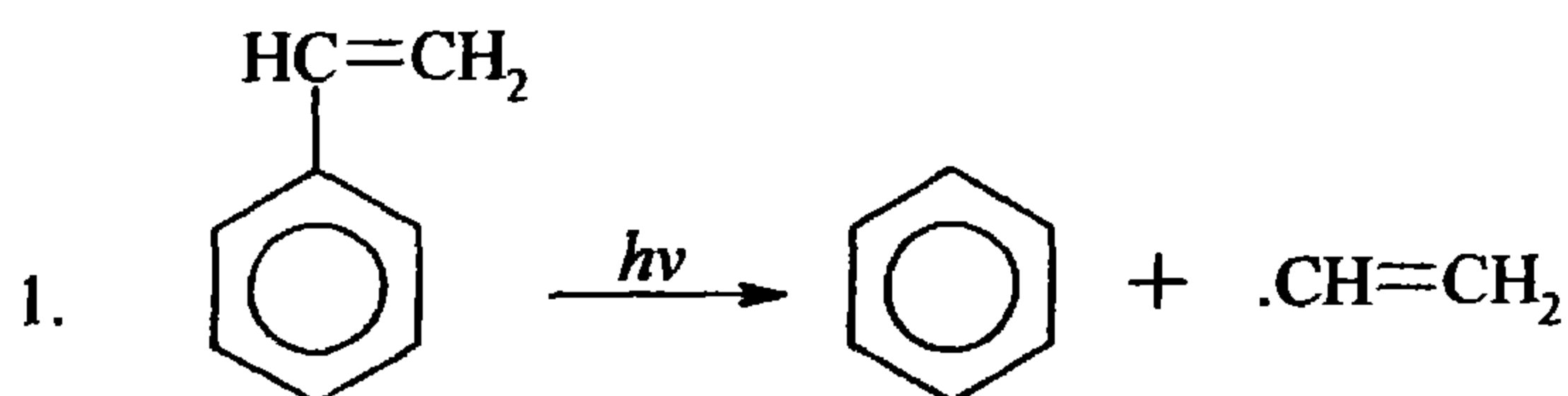
### ثانياً : البادئات الضوئية Photoinitiators

أن معظم المركبات التي تتفكك بتأثير الحرارة تتفكك أيضاً بتأثير الضوء وبطول موجي مكونة جذوراً حرة كما هو الحال مع بعض مركبات

الكربونيل والهاليدات والمركبات العضوية المعدنية Organometalics  
والمعادلات التالية توضح ذلك :



وقد تتكون الجذور الحرة من جزئيات المونومير نفسها ، وذلك عند تعرضها لضوء ذو طول موجي معين ، كما هو الحال مع الستايرين مثلاً الذي يكون جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي :

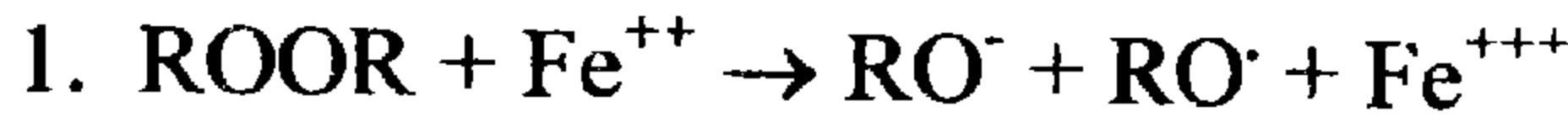


### ثالثاً : بادئات الأكسدة والاختزال Redox Initiators

تستغل الكثير من تفاعلات الأكسدة والاختزال في تكوين الجذور الحرة، وهذه خاصية مهمة لأن تكون الجذور الحرة يتم بسرعة في درجات



حرارية منخفضة تتراوح بين (0-50) °م وتستعمل مثل هذه المواد بكثرة في البلمرة المستحلبة Emulsion polymerization . وقد تكون تفاعلات الأكسدة والاختزال عضوية أو لاعضوية ، ومن أمثلة هذه التفاعلات هي تفكك البيروكسيدات بوجود أيونات الحديدوز كعوامل مختزلة كما يلي:

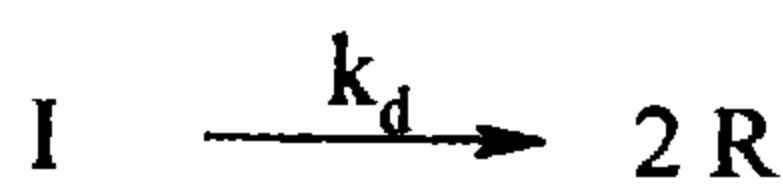


### حركية بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة

#### Kinetics of free radical addition polymerization

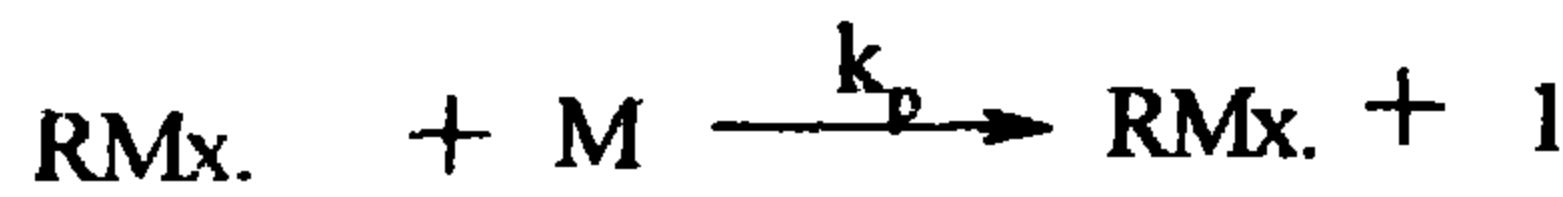
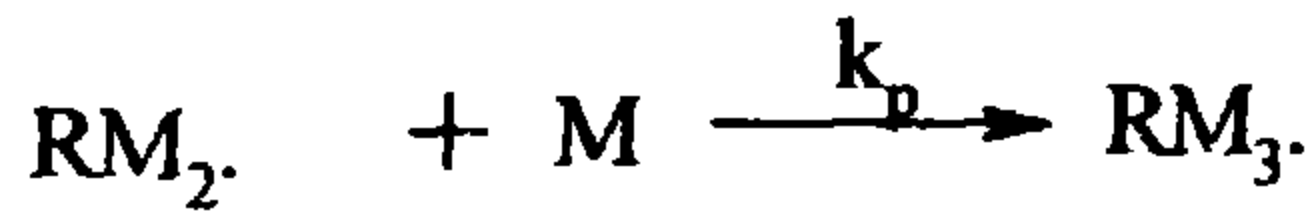
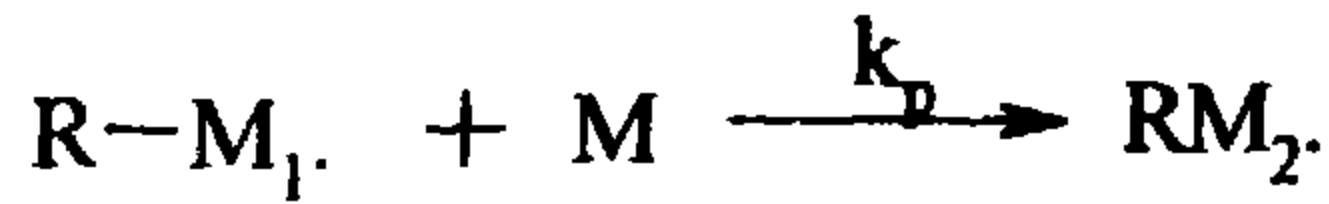
بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة المتمثلة بخطوات البدء . والتكاثر أو الانتشار والانتهااء ولغرض توضيح حركية البلمرة بواسطة الجذور الحرة نأخذ مثلاً عاماً كالمونومير M والبادئ I .

1- مرحلة البدء تتلخص بخطوتين ، خطوة تفكك البادئ لتكوين الجذور الحرة وخطوة ارتباط الجذور الحرة مع جزيئة المونومير لتكوين مركز فعال كما يلي :



حيث أن  $k_d$  ثابت تفكك البادئ  $Decoposition\ Constant$  ،  $k_a$  ثابت إضافة الجذر الحر إلى المونومير .

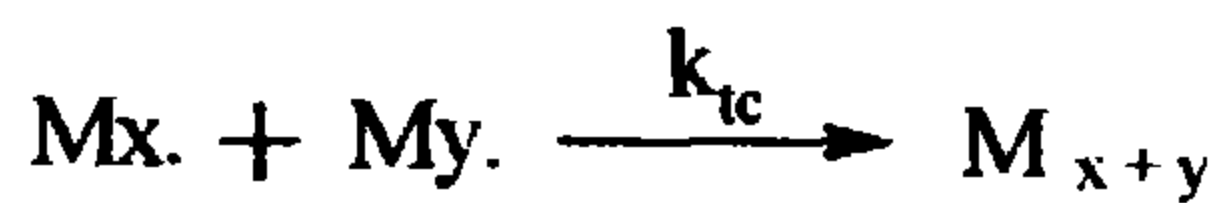
2- مرحلة التكاثر أو الانتشار Propagation step وتتضمن إضافة مزيد من جزئيات المونومير إلى المركز الفعال المتكون من مرحلة البدء كما يلي :



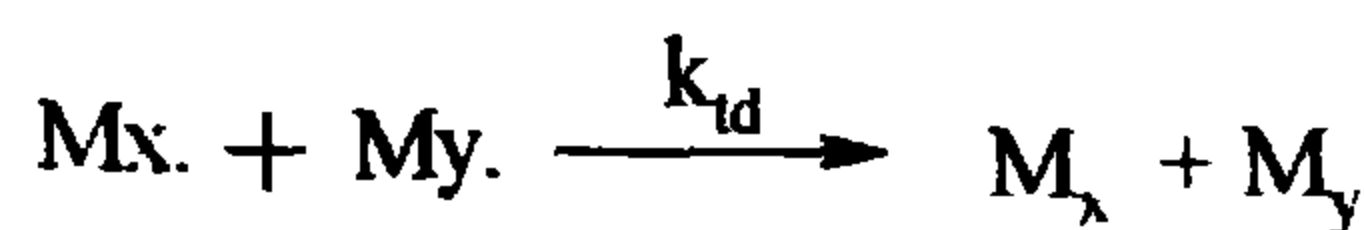
حيث  $k_p$  يمثل ثابت سرعة التكاثر ، ويلاحظ أن ثابت السرعة لجميع خطوات التكاثر متساوي ، لأن سرعة التفاعل لا تعتمد على حجم السلسلة البوليمرية .

3- أما مرحلة الانتهاء Termination فتتضمن أكثر من نوع تفاعلات الانتهاء وأهمها :

أ- تفاعلات ازدواج الجذور الحرة coupling :



ب- تفاعلات الاضمحلال Disproportionation وتتم بين اثنين من السلاسل البوليمرية النامية حيث تتحول أحدهما إلى سلسلة منتهية برابطة مزدوجة والأخرى مشبعة :



ج- تفاعلات انتقال السلسلة النامية Chain-transfere reactions فقد تنتقل السلسلة النامية إلى جزيئة مونومير أو إلى جزيئة المذيب أو إلى سلسلة بوليمر كما مبين أدناه على التوالي :



يمكن التعبير عن سرعة تفاعل البدء كما يأتي :

$$R_i = \left( \frac{-d[M\cdot]}{dt} \right)_i = 2fk_d[I]$$

حيث أن  $f$  يمثل نسبة الجذور الحرة الفعالة الناتجة عن تفكك البادئ . ويقصد بالفعالة هنا الجذور الحرة القادرة على النمو وتكوين السلاسل البوليمرية و  $[I]$  يمثل تركيز البادئ المستخدم في البلمرة  $R_i$  سرعة تفاعل البدء . إن سرعة تفاعل الانتهاء هي مجموع سرع تفاعلات الانتهاء والتي تحدث فعلاً أثناء البلمرة فإذا كان الانتهاء يحدث فقط من جراء ازدواج الجذور الحرة فتكون سرعة تفاعل الانتهاء كما يلي :

$$R_t = \left( \frac{-d[M\cdot]}{dt} \right)_t = 2k_t[M\cdot]^2$$

أما إذا كانت جميع تفاعلات الانتهاء تحدث فعلاً فيعبر عن سرعة تفاعل الانتهاء كما يأتي :

$$R_i = 2k_i [M.]^2 + k_{td} [M_x.] [M_y.] + k_{tm} [M_x.] [M] + k_{tr} [M_x.] [S]$$

انتقال إلى المذيب      انتقال إلى المونومير      اضمحلال      ازدواج

$$+ k_{t,p} [M_x.] [P] + k_{tr,i} [M_x.] [I]$$

انتقال السلسلة إلى المذيب      انتقال إلى البوليمر

باختيار ظروف البلمرة المناسبة يمكن التقليل من حدوث الكثير من تفاعلات الانتهاء السابقة الذكر عدا تفاعل الانتهاء بواسطة ازدواج الجذور الحرة . ويلاحظ مما سبق أن تركيز الجذور الحرة  $[M.]$  يبقى ثابتاً خلال عملية البلمرة لأنه يحدث هناك نوعاً من الإتزان بين عدد المراكز الفعالة المتكونة وعدد السلاسل النامية المنتهية وعليه فإن سرعة تفاعل البدء تكون مساوية تقريباً لسرعة تفاعل الانتهاء عند حالة الإتزان أو ما يسمى بحالة الاستمرار أو الاستقرار Steady state .

$$R_i = R_t$$

وبالتعويض عن قيم  $R_i$  وعن  $R_t$  نحصل على :

$$2fk_d [I] = 2k_i [M.]^2$$

$$[M.] = \left( \frac{fk_d [I]}{k_i} \right)^{\frac{1}{2}}$$

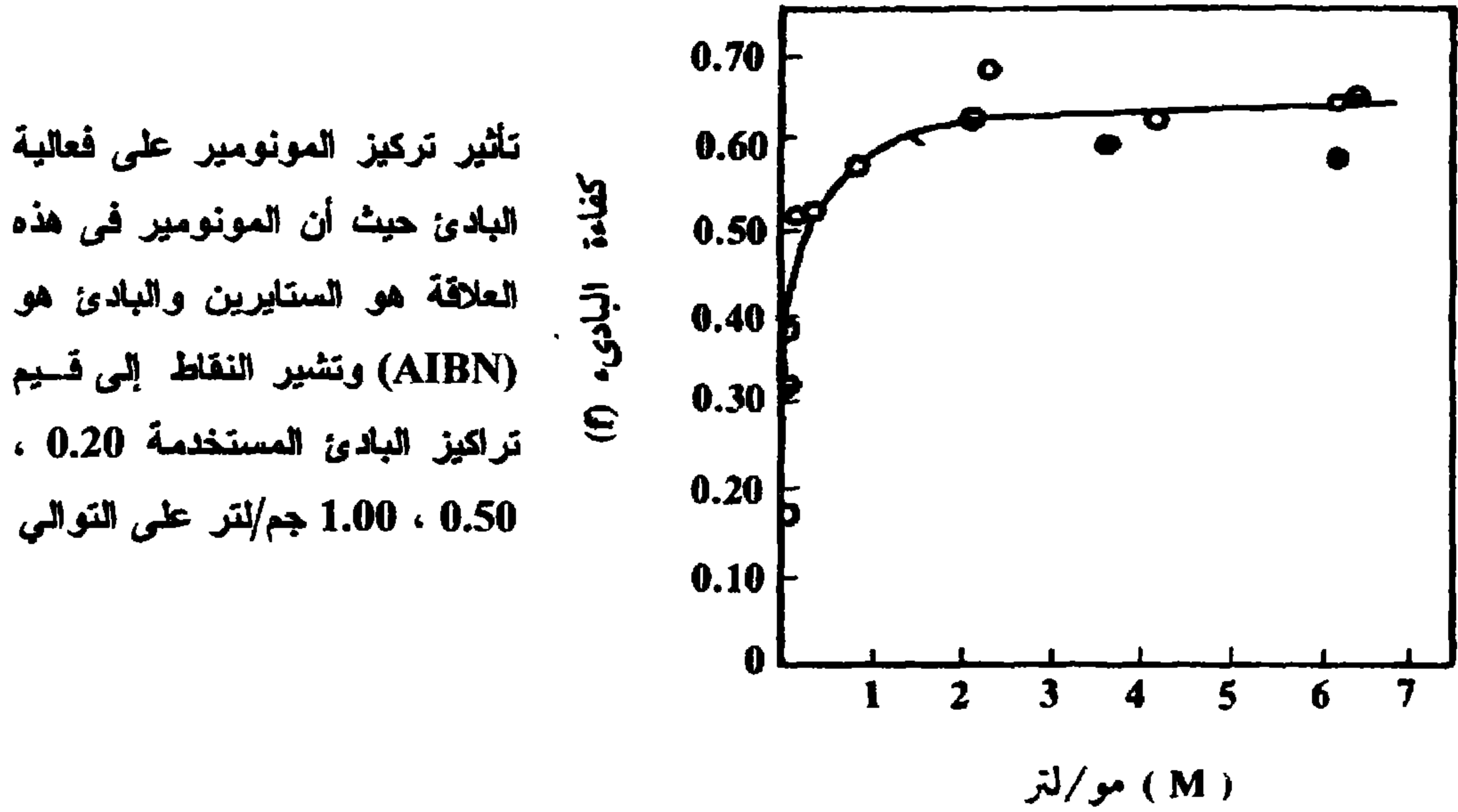
أما سرعة تفاعل التكاثر أو الانتشار propagation فيعبر عنها كما يلي :

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p [M] [M.]$$

ويمكن التعويض عن قيمة  $[M]$  فى المعادلة السابقة .

ويلاحظ أن سرعة البلمرة تتناسب تناسباً طردياً مع الجذر التربيعي

لتركيز البادئ  $[I]^{\frac{1}{2}}$  وتركيز المونومير  $[M]$  . ومن ناحية أخرى فقد وجد بأن قيمة  $f$  لا تعتمد على تركيز المونومير إذا كانت فعالية البادئ عالية ، ولكن عندما تكون فعالية البادئ واطئة فإن  $f$  تعتمد على تركيز المونومير كما بالشكل التالي :



فعندئذ تصبح سرعة التفاعل تتناسب مع  $[M]^{\frac{3}{2}}$  ويبين الشكل العلاقة

بين سرعة البلمرة  $(R_p)$  و  $[I]^{\frac{1}{2}}$  أما الآخر فيوضح العلاقة بين  $R_p$  و  $[M]$  . ويمكن التعبير عن معدل درجة البلمرة  $\bar{D}_p$  بالمعادلة الآتية :

$$\bar{D}_p = \frac{R_p}{R_i}$$

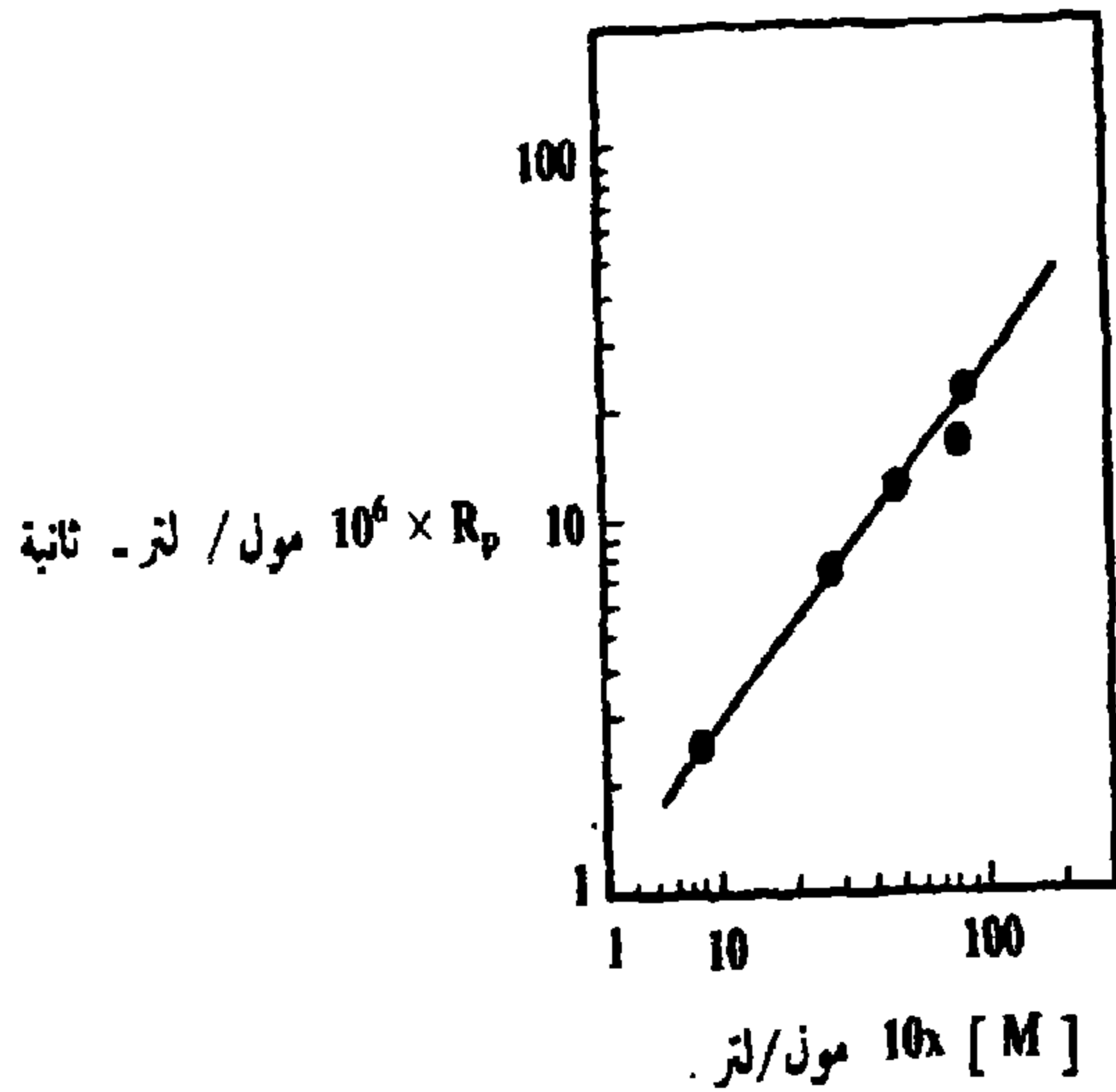
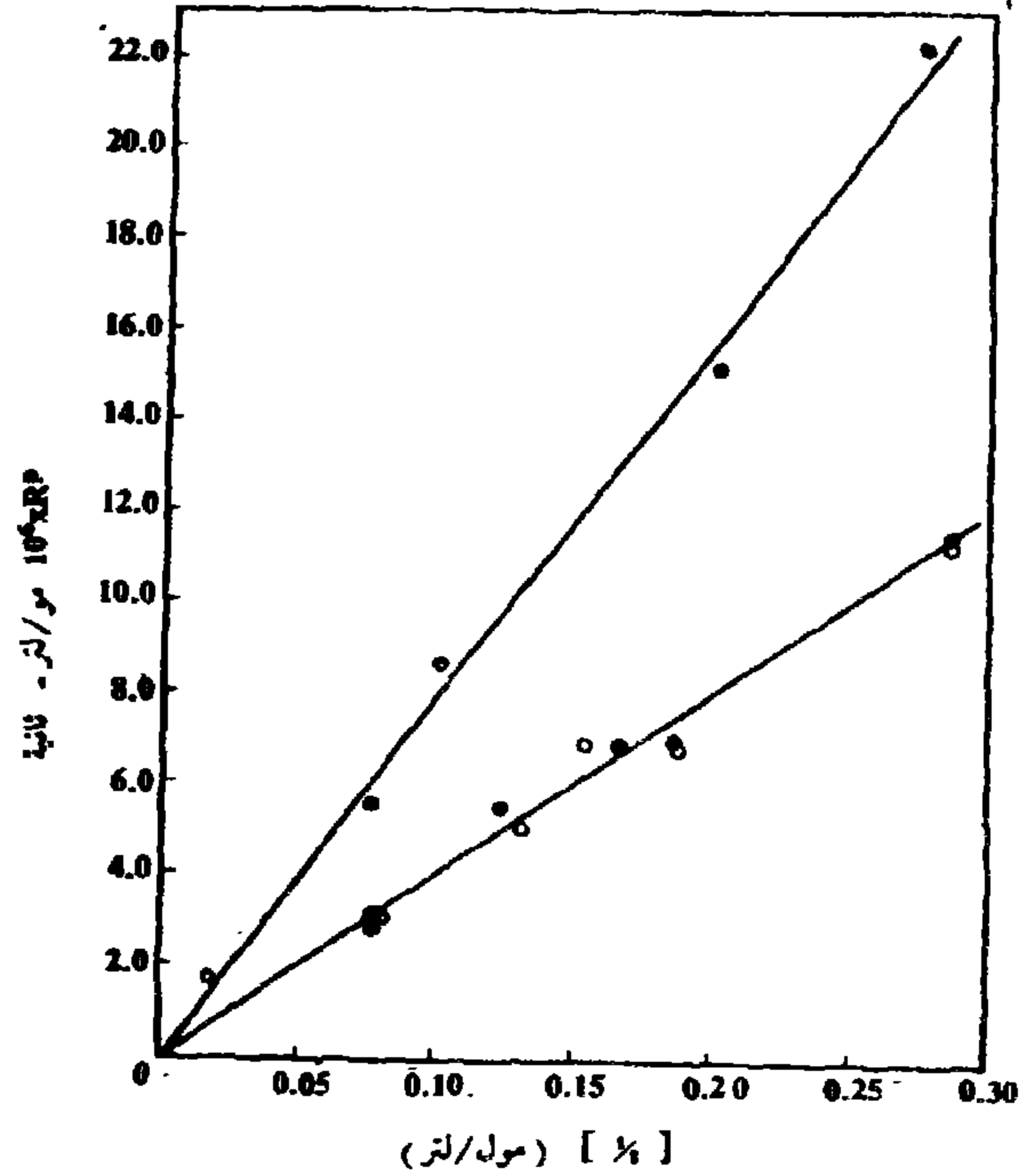
حيث أن  $R_i$  تمثل سرعة تفاعل الانتهاء أو مجموعة سرع تفاعلات

الانتهاء ويطلق أحياناً على هذه النسبة طول السلسلة الحركية Kinetic chain

length التي تمثل عدد وحدات المونومير المستهلكة للمركز الفعال الواحد ،  
وعندما يكون الانتهاء بسبب الازدواج عندئذ يعبر عن DP كما يأتي :

$$\bar{DP} = \frac{k_p [M][M.]}{k_t [M.]^2} = \frac{k_p [M]}{k_t [M.]}$$

العلاقة بين سرعة البلمرة  $R_p$   
والجذر التربيعي لتركيز البادئ  $I^{1/2}$   
لعدد من الأنظمة مثل ميثا اكريلات  
بيروكسيد البنزويل عند 50°م (●)  
وبنزوات الفينيل : (AIBN) عند  
60°م (O) .



نموذج للعلاقة بين سرعة البلمرة  $R_p$  وتركيز المونومير وهي علاقة خطية من الدرجة الأولي ،  
حيث أن هذه الدراسة أجريت على مثل اكريلات بوجود بيربنزوات البيوتيل الثلاثي - داي  
مثل ثايويوريا (البادئ من نوع الأكسدة والاختزال) .

وبالتعويض عن قيمة  $[M.]$  نحصل على :

$$\bar{Dp} = \frac{k_p [M]}{(fk_d k_t)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}}$$

يكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى ضعف معدل درجة البلمرة  $\bar{Dp}$  إذا كان الانتهاء يتم بسبب تفاعلات الازدواج أما إذا كان الانتهاء يتم بواسطة تفاعل الاضمحلال Disproportionation فيكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى معدل درجة البلمرة  $\bar{Dp}$ .

ولكن عندما يحدث الانتهاء بسبب جميع الأنواع المختلفة لتفاعلات الانتهاء فعندئذ يعبر عن درجة البلمرة  $Dp$  كما يلي :

سرعة تفاعل التكاثر (Rp)

$$Dp = \frac{\text{مجموعة سرع جميع تفاعلات الانتهاء}}{}$$

$$\bar{Dp} = \frac{R_p}{fk_d[I] + k_{tr,m}[M][M.] + k_{tr,s}[S][M.] + k_{tr,i}[I][M.]}$$

يمثل المقام في المعادلة السابقة سرع تفاعلات الانتهاء بواسطة الازدواج ، أو انتقال السلسلة إلى المونومير ، وإلى المذيب ، وإلى البادئ على التوالي . ولغرض تبسيط المعادلة السابقة نرسم إلى ثابت انتقال السلسلة بـ (c) chain transfe constant نسبة إلى سرعة التكاثر كما يلي:

$$\frac{\text{ثابت سرعة انتقال السلسلة } k_{tr} \text{ النامية}}{\text{ثابت سرعة تكاثر السلسلة } k_p} = (c) \text{ ثابت انتقال السلسلة}$$

وعليه يمكن التعبير عن ثابت انتقال السلسلة C إلى المونومير والمذيب والبادئ على الشكل التالي :

$$C_M = \frac{k_{tr.M}}{k_p}, C_S = \frac{k_{tr.S}}{k_p}, C_I = \frac{k_{tr.I}}{k_p}$$

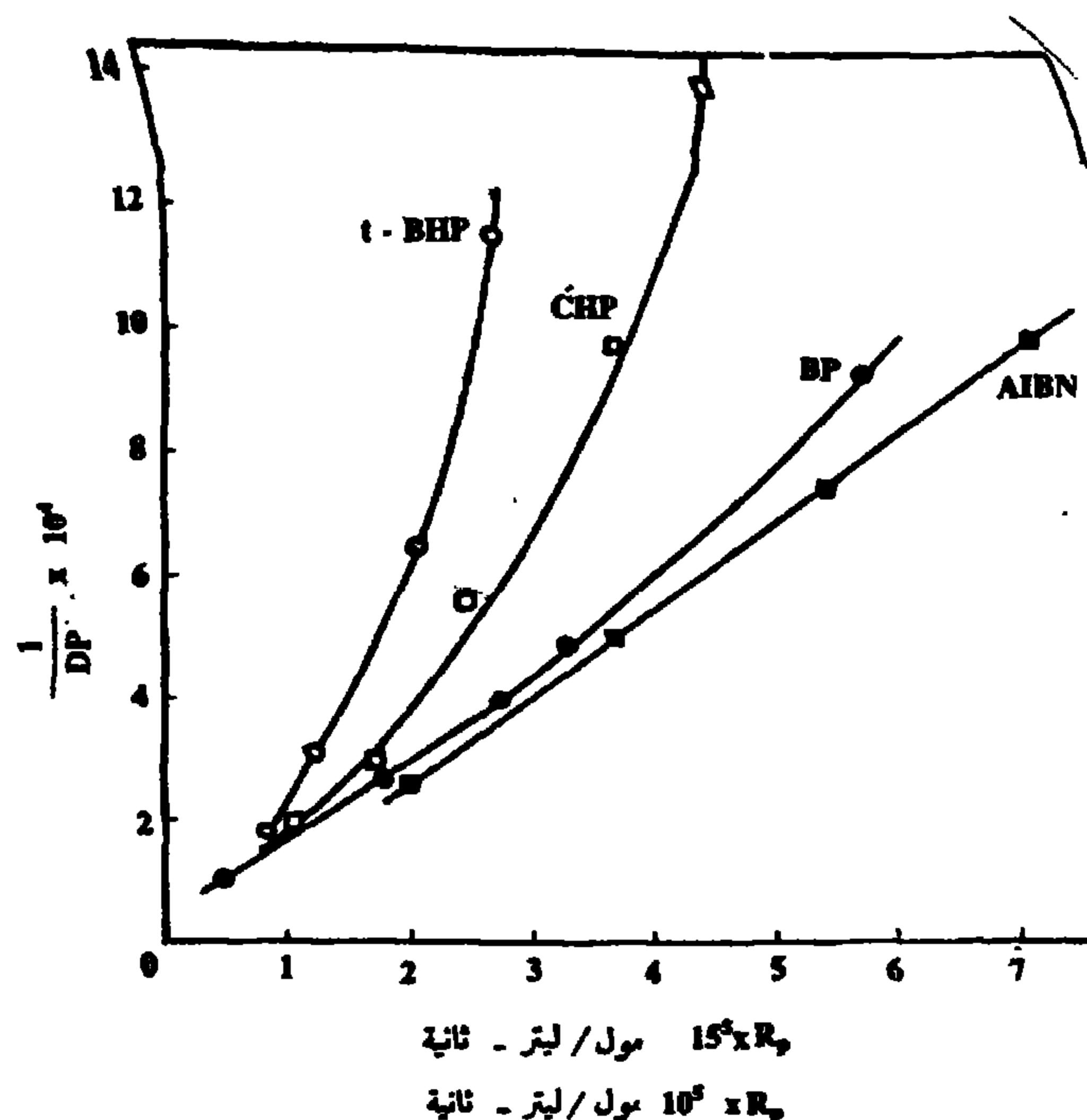
$$\therefore \frac{1}{\overline{Dp}} = \frac{k_i R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{k_i R_p^2}{k_p^2 f k_d [M]^3}$$

يتبين من المعادلة السابقة مدى اعتماد درجة البلمرة على الأنواع المختلفة من تفاعلات الانتهاء . وفي حالة غياب العوامل الناقلة للسلسلة النامية chain transferring agents يختفى الحد المحتوى على S من المعادلة ، وعند التعويض عن قيمة  $R_p$  كما يلي :

$$\frac{1}{R_p} = \frac{k_i R_p}{k_p^2 [M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

وتبين هذه المعادلة المهمة مدى اعتماد درجة البلمرة على سرعة التكاثر  $R_p$  ، ويبين الشكل التالي اعتماد درجة بلمرة الستايرين على سرعة البلمرة  $R_p$  عند استعمال بادئات مختلفة ويعزى الشذوذ عن الخط المستقيم إلى تفاعلات انتقال السلسلة التي تحدث في البلمرة .





شكل : مدى اعتماد درجة بلمرة الستايرين على سرعة البلمرة  $R_p$  عند استخدام بادئات مختلفة  
 □ : هيدروبيروكسيد الكيوميل (CHP) • بروكسيد البنزويل (BP) ، ■ أزوايزوبيوتيرونتريل  
 ، و ○ هيدروبيروكسيد البيوتيل الثاني عند درجة 60°م. يلاحظ شذوذاً كبيراً عند استعمال  
 البادئ الأخير ، ويعزى ذلك إلى تفاعلات انتقال السلسلة إلى البادئ .

## بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة الجذور الحرة

### أولاً : البولي اثيلين منخفض الكثافة Low density polyethylene

يحضر البولي اثيلين المنخفض الكثافة بواسطة البلمرة المتضمنة على  
 الجذور الحرة . ويكون هذا البوليمر متفرعاً Brached ، ولهذا السبب تكون  
 كثافته منخفضة نسبياً ، ويعود سبب التفرع إلى انتقال السلسلة النامية إلى  
 جزئيات البوليمر .

## صناعة البولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE) Manufacture of

إن أهم المشاكل التي تواجه صناعة البولي إيثيلين منخفض الكثافة تتعلق بالضغط العالي المستخدمة في عملية البلمرة وكذلك مشكلة الحرارة العالية الناتجة ومشاكل التبريد والسيطرة على درجة حرارة البلمرة . تجرى بلمرة الإيثيلين تحت ضغط يتراوح بين 1000-3000 ضغط جوى وعند درجات حرارية عالية قد تصل إلى 250°م . وتبلغ حرارة بلمرة Heat of Polymerization الإيثيلين حوالي 800 سعر/جم مقارنة بحرارة بلمرة الاستارين التي هي 164 سعر/جم .

وإذا لم تتم السيطرة على درجة الحرارة فإن درجة حرارة المفاعل ترتفع تدريجياً إلى أن تصل درجة تفكك الإيثيلين ويتحلل إلى الكربون والميثان أو إلى الكربون والهيدروجين ، وتفاعل التفكك هذا شديد الانبعاث للحرارة Exothermic فقد تبلغ حرارة تفاعل التفكك إلى حوالي 34 كيلو سعر/مول ، أضف إلى ذلك سرعة التفاعل الكبيرة مما يستوجب الانتباه واتخاذ جميع الاحتياطات اللازمة لمنع انفجار المفاعل . وتستخدم لبلمرة الإيثيلين نوعان من التقنيات أحدهما تتضمن استخدام مفاعلات الضغط أى أوتوكليف Autoclave والثانية تستعمل المفاعلات الأنبوبية Tubular reactors فالأولي تحتاج إلى معدات للتبريد والتحكم أما الثانية فتحتاج أنابيب المفاعل بواسطة مكيف للحرارة ولا يحتاج إلى معدات تحكم . تستخدم التقنية الأولى لتحضير البولي إيثيلين على نظام الوجبات Batch system أما الثانية فتصلح للتحضير على النظام المستمر Continuous systems . وتستخدم في بلمرة الإيثيلين أنواع مختلفة من البادئات Initiators أهمها : الأوكسجين النقي ، والبيروكسيدات مثل بيروكسيد البنزويل ، والهيدروبيروكسيدات ومركبات الأزو ويتم ضغط المونومير الحاوي على قليل من الأكسجين إلى المفاعل المسخن إلى درجة

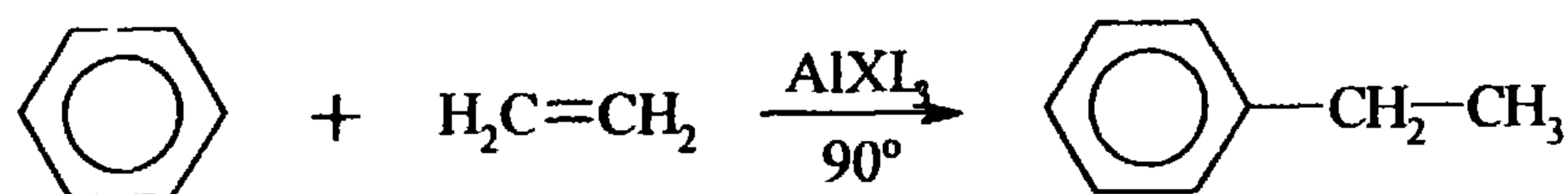
حرارة 190°م وتحت ضغط يبلغ 1500 جو . يحافظ على درجة حرارة التفاعل بواسطة ملفات التبريد إلى أن تصل نسبة التحويل إلى حوالي 10 - 15% . ثم يمرر المزيج الخارج من المفاعل إلى وحدة الفصل ليفصل الاثيلين غير المتفاعل ويعاد إلى المفاعل . وأخيراً يبرد منصهر البولي أثيلين إلى دون درجة انصهاره البلورية حيث ينقل إلى وحدة تكوين الحبيبات .

**خصائصه الفيزيائية :** تتراوح كثافته بين 0.91 - 0.94 جم/سم<sup>3</sup> وتبلغ نسبة البلورة Crystallinity فيه حوالي 50 - 60% ، لا يذوب في معظم المذيبات عند درجات الحرارة العادية وتبلغ درجة انصهاره حوالي 120 - 130°م وللبولي اثيلين مقاومة جيدة تجاه المواد الكيميائية كالأحماض والقواعد وله مقاومة خفيفة تجاه الظروف الجوية كالأكسجين والأشعة فوق البنفسجية والأوزون وذلك بسبب وجود ذرة الهيدروجين على ذرة الكربون الثالثة Tertiary Carbon atom عند موقع التفرع على السلسلة البوليمرية لذلك تضاف إلى البولي اثيلين عادة مواد مثبتة Stabilizers ومضادات للأكسدة Antioxidants . ولعل أهم المثبتات المستخدمة بكثرة مع البولي اثيلين هو الكربون الأسود .

### ثانياً : البولي ستايرين Polystyrene وبعض مشتقاته المهمة :

يعتبر البولي ستايرين من البوليمرات الزجاجية Glassy polymers المهمة صناعياً . وهو من البلاستيك المطاوعة للحرارة . وتبلغ درجة انتقاله الزجاجي حوالي 80°م ، وهو يقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية والقواعد ، ويزوب في العديد من المذيبات ، وله الكثير من الاستخدامات البلاستيكية كصناعة الحاجيات المنزلية وفي صناعة البلاستيك المسامي Regid foam الصلب . ويحضر البولي ستايرين من الستايرين وهذا يحضر

من البنزين والاثيلين وذلك بإمرار الاثيلين فى البنزين تحت ضغط وبوجود كلوريد الألومنيوم كعامل مساعد :



ثم تجرى لاثيل البنزين الناتج عملية إزالة الهيدروجين Dehydrogenation وذلك بإمراره على عامل مساعد مثل أكسيد الحديد أو أكسيد المغنسيوم فى درجة حرارة 600°م حيث يتكون الستايرين وهذا ينقى تنقية جيدة قبل بلمرته . ويحضر البولي ستايرين تحت ظروف بلمرة مختلفة وذلك حسب الاستخدامات النهائية له . ومن الطرق الصناعية لتحضير البولي ستايرين ما يأتى :

1- البلمرة فى المستحلبات

2- البلمرة فى العوالق

3- البلمرة فى المحاليل

4- بلمرة الكتلة

وتستخدم لانجازها بادئات مناسبة مثل بيروكسيد البنزويل . بلمرة الكتلة من أكثر من هذه الطرق استخداماً على النطاق الصناعي وذلك بالرغم من مشاكل التبريد التى ترافق التقنية .

### ثالثاً : كوپوليمرات الستايرين Styrene copolymers

يبلر الستايرين مع مونوميرات أخرى لتكوين كوپوليمرات مشتركة ذات صفات مرغوبة وأهم المونوميرات التى يبلر معها الستايرين ولها أهمية

صناعية هو البيوتادايين وذلك لتكوين مطاط الستايرين بيوتادايين (SBR) Styrene Butadiene Rubber وتكون نسبة الستايرين فيه بحدود 25% من وزنه . ويحضر (SBR) عادة بالبلمرة في الوسط المستحلب .

#### رابعاً : مطاط النتريل Nitrile rubber

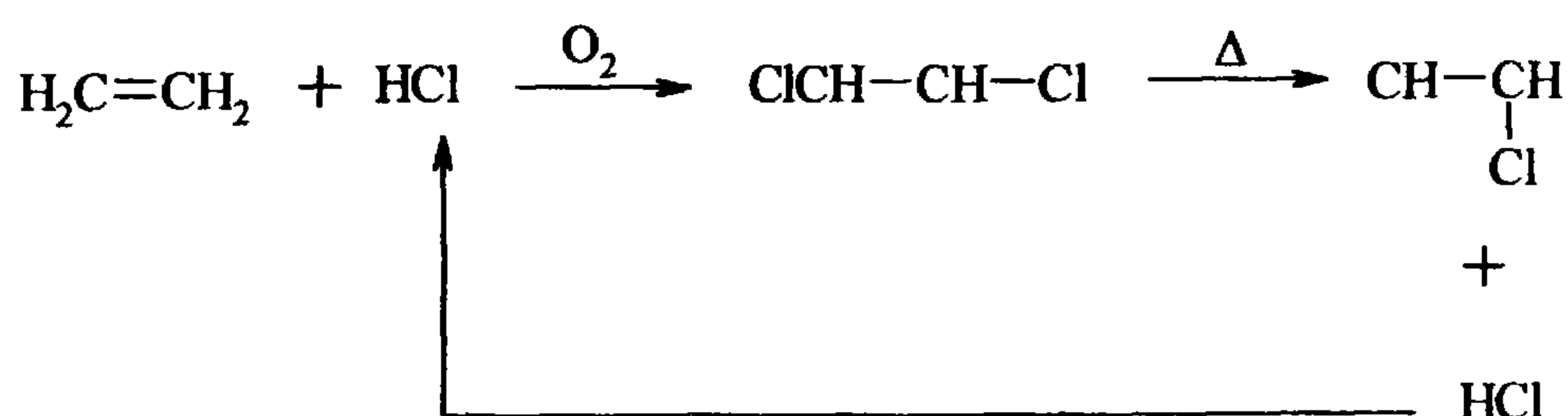
يطلق اسم مطاط النتريل على كوبوليمر الستايرين مع البيوتادايين والاكريلونتريل والمعروف تجارياً باسم مطاط Acry Butadiene Styrene (ABS) ولهذا المطاط خصائص متميزة كمقاومته لفعل الزيوت والدهون ، لذلك يستعمل بكثرة لصناعة أنابيب نقل الجازولين وفي صناعة مستودعات الوقود . ويستعمل أيضاً كمادة لاصقة ممتازة لأنواع مختلفة من السطوح كالورق والجلد وله بعض الاستخدامات الطلائية . تبلغ نسبة الاكريلونتريل في هذا المطاط حوالي 18% بالنسبة للمطاط ذات المقاومة المقبولة للدهون ، و40% بالنسبة للمطاط الشديد المقاومة للدهون . يحضر هذا المطاط بواسطة البلمرة المستحلبة Emulsion polymerization وبطريقة مماثلة لبلمرة (SBR) .

#### خامساً : بولي كلوريد الفينيل Polyvinyl chloride (PVC)

إن البلمرة بواسطة الجذور الحرة طريقة مألوفة لبلمرة كلوريد الفينيل Vinyl Chloride ومعظم إنتاج البولي كلوريد الفينيل يحضر بالبلمرة في العوالق Suspension polymerization أو تجرى البلمرة عند حوالي 50°م وتحت ضغط 9 جو ويستخدم الضغط هنا لكي يبقى كلوريد الفينيل في الحالة السائلة ودرجة غليان المونومير هي -14°م . وتصل نسبة التحويل إلى

حوالي 88% . وبعد البلمرة تفصل الزيادة من المونومير غير المتفاعل تتبعها عملية تنقية وتجفيف الـ PVC .

إن كلوريد الفينيل Vinyl chloride هو المونومير المستخدم في تحضير الـ PVC ويحضر من الاثيلين بخطوتين Two-stage process ، الأولى تتضمن إضافة كلوريد الهيدروجين بوجود عوامل مساعدة لتكوين 1,2-dichloroethane ثم يسخن المركب الناتج بمعزل عن الهواء Pyrolysis لتكوين كلوريد الفينيل وغاز كلوريد الهيدروجين الذي يعاد استعماله في المرحلة الأولى من العملية كما يلي :



خصائص بعض البولييمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة بالجذور الحرة

SBR	ABS	بولي ستايرين	بولي اثيلين منخفض الكثافة	بولي كلوريد الفينيل		البوليمر الخصائص
				(2)	(1)	
• • <sup>4</sup> 10 (210-42)	• • <sup>4</sup> 10 (434-245)	100 240 <sup>5</sup> 10 (84-35)	120- 130-12 <sup>4</sup> 10 (161-42)	• • <sup>5</sup> 10 × 10 <sup>5</sup> 10 × 25	87 212 <sup>5</sup> 10 × 35 <sup>5</sup> 10 × 63	درجة الانتقال الزجاجي (T <sub>g</sub> ) درجة الانصهار البلورية (T <sub>m</sub> ) قوة الشد كجم/م <sup>2</sup> Tensile strength الاستطالة (%) Elongation الكثافة جم/سم <sup>3</sup>
1000-300	60-5	2.5-1.0	800-90	200- 450	40-2	
1.10-0.93	1.04-1.02	1.09-1.04	0.94-0.91	1.16- 1.35	1.35- 1.45	
1.55-1.52	-	1.60-1.59	1.51	-	1.52- 1.55	معامل الانكسار D <sup>25</sup> <sub>11</sub>
3.4-2.5	4.5-2.4	2.65-2.4	2.35-2.25	8-4	3.3-3	ثابت العزل الكهربائي Dielectric constant D

البوليمر	بولي كلوريد الفينيل		بولي اثيلين منخفض الكثافة	بولي ستايرين	ABS	SBR
	(1)	(2)				
الخصائص	يتأثر مقاوم	يتأثر مقاوم	يتأثر مقاوم جداً	اصفرار يهاجم من قبل الأحماض	اصفرار يهاجم من قبل الأحماض	قليل يتأثر بالأحماض و القواعد
تأثير ضوء الشمس تأثير الحوامض القوية و القواعد القوية	ذائب	ذائب	مقاوم	ذائب	يتأثر في بعضها	يتأثر في بعضها

(\*) تعتمد قيمتها على نسب مكونات البوليمر .

(1) غير ملدن Nonplastieized .

(2) ملدن Plastieized .



## استخدامات بولي كلوريد الفينيل (PVC) :

يستهلك حوالي ثلث البولي كلوريد الفينيل المنتج لصناعة الورق Films والصفائح البلاستيكية المستخدمة بكثرة للبيوت الزجاجية . يضاف إلى البوليمر المستخدم في هذه الأغراض نسبة من فتالات الداى أوكتيل تتراوح بين 20-30% كمادة ملدنة plasticizer ويستخدم الـPVC الملدن في إنتاج الجلد الصناعي المستخدم مثلاً في صناعة الحاجيات التي تصنع بطريقة القذف Extrusion ، منها الأغلفة العازلة للأسلاك الكهربائية وهذه تحتوى على ما يقارب الـ30% من فوسفات التري بيوتيل و5% من المثبتات وبعض المواد الحشو Fillers والمواد الملونة . وجدير بالذكر أن هذا النوع من الـPVC يكون مقاوماً للحرارة بفضل المركب الفسفوري المقاوم للاشتعال . كما أن كميات كبيرة من الـPVC تستخدم لصناعة الأنابيب البلاستيكية وتصنع جميعها بطريقة القذف . ويشمل الثلث الأخير من استخدامات الـPVC للأغراض الطلائية Coating وبعض الاستخدامات البلاستيكية الأخرى كصناعة بعض الحاجيات المنزلية .

## الأسئلة

1: وضح الفرق بين البلمرة بالإضافة و البلمرة التكثفية من حيث :

أ- الوزن الجزيئي                      ب- حركية البلمرة

ج- تركيب البوليمر                      د- ميكانيكية البلمرة

2 : علل ما يأتي :

أ- صعوبة بلمرة الاثيلين المعوض في كلتا ذرتي الكربون المرتبط بالرابطة  
المزدوجة 1,2-disubstituted ethylene .

ب- البادئات الضوئية Photo initiators مفضلة على البادئات الحرارية  
Thermal initiators في بعض عمليات البلمرة .

ج- تفضل بادئات الأكسدة والأختزال Redox على غيرها في البلمرة  
المستحلبة .

د- ينتج بولي اثيلين متفرع عند بلمرة الاثيلين بواسطة الجذور الحرة .

هـ- صعوبة بلمرة كلوريد الفينيل بواسطة بلمرة الكتلة الاعتيادية .

و- لا يعتمد الوزن الجزيئي في بلمرة بالإضافة على زمن البلمرة .

س- يصلح النظام المستمر Continuous system لبلمرة بالإضافة أكثر من  
البلمرة التكثفية .

ص- تعتمد سرعة بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة على تركيز البادئ والمونومير .

ع- يعتمد الوزن الجزيئي في بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة على سرعة البلمرة وتركيز البادئ .

م- تضاف نسبياً من الملدنات Plasticizers إلى بولي كلوريد الفينيل في العديد من استخداماته .

ن- تمزج نسبة من المطاط مع الستايرين عند بلمرته لبعض الاستخدامات.

ى- تغير لون بولي كلوريد الفينيل عند تعرضه للضوء والحرارة لفترة طويلة.

3 : هل تساهم المركبات الآتية في تفاعلات انتقال السلسلة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة ، أكتب هذه التفاعلات وهل تختلف في فعاليتها تجاه هذه البلمرة . ناقش ذلك .

الكلوروفورم ، كلوريد الأليل ، البنزين ، الأمين البيوتيلي الثالثي

4 : إن رتبة معظم تفاعلات البلمرة بواسطة الجذور الحرة هي النصف بالنسبة للبادئ [I] . تحت أى الظروف يصبح التفاعل من رتبة الصفر والرتبة الأولى .

5 : ما هو نوع البلمرة المناسبة للمونوميرات التالية مبيناً السبب : البروبلين ، اسيتالدهيد ، ايوكسيد الاثيلين ، □-مثيل ستايرين حامض الاكريليك ، أيثر المثيل فينيل ، اكريلونتريل ، بيوتادايين كلوروبرين ، ايزوبرين ،

ايزوبيوتيلين ، كلوريد الفينيل ، تترافلورواثيلين ، كحول الفينيل ، خلات الفينيل .

6 : بين تفاعلات التفكك التي تحدث للبادئات التالية عند استخدامها للبلمرة بواسطة الجذور الحرة : هيدروبيروكسيد البيوتيل الثالثي ، بيربنزوات البيوتيل الثالثي ، بيروكسيد الاسيتيل . أكتب المعادلات اللازمة .

7 : وضع ميكانيكية تفكك بولي كلوريد الفينيل بفعل الحرارة .



الباب الثامن

البلمرة الأيونية



## الباب الثامن

### البلمرة الأيونية

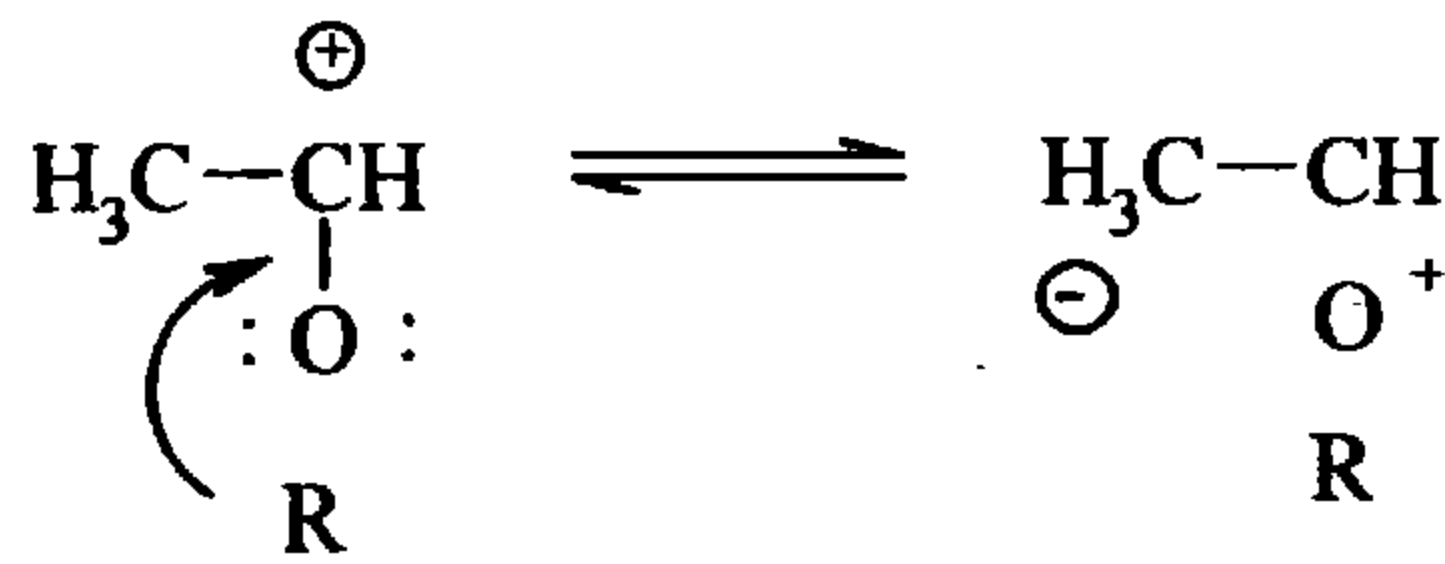
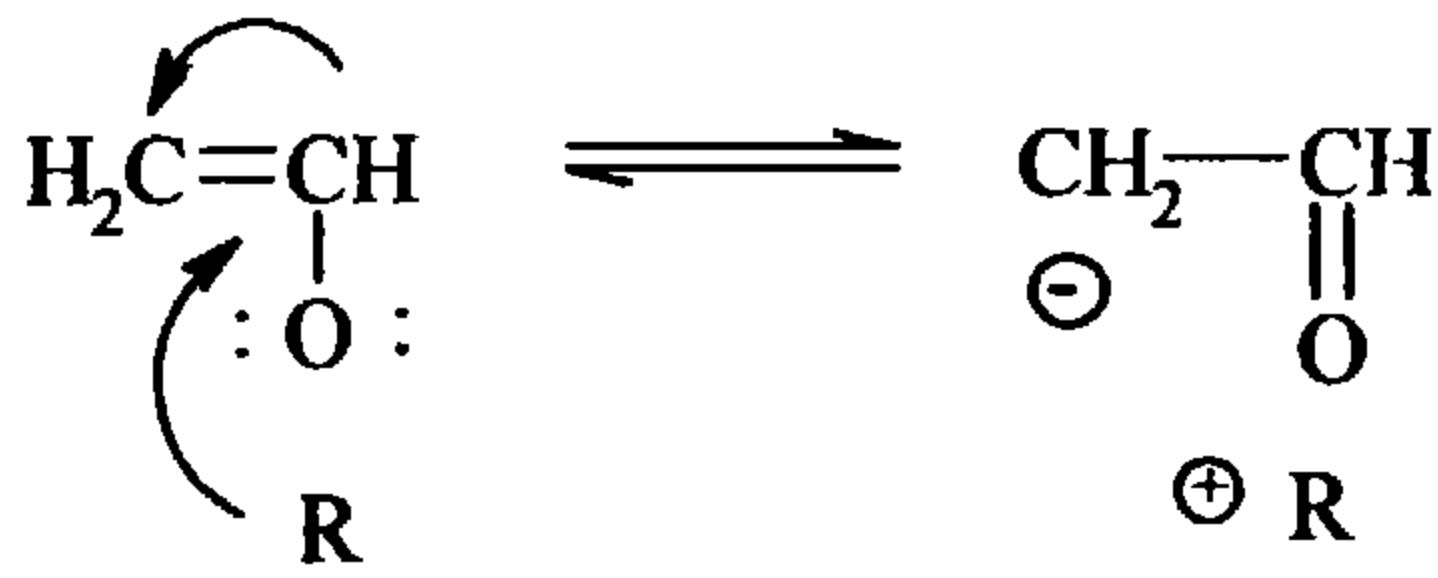
#### Ionic Chain Growth Polymerization

تتضمن البلمرة الأيونية تكوين مراكز فعالة Active centers موجبة (كاتيونية) Cationic أو سالبة (أنيونية) Anionic . وتسمى هذه الأيونات في الكيمياء العضوية بأيونات الكربونيوم Carbonium ions وأيونات الكربان Carbonion على التوالي . وتشتمل مرحلة البدء في البلمرة الأيونية انتقال أيون أو مزدوج الكتروني من أو إلى المونومير مكونة بذلك مزدوج أيوني Ion pair ، أحدهما يكون هو المركز الفعال أو الأيون النامي Growing Ion ويسمى الآخر بالأيون المرافق Ion Counter الذي يبقى عادة بالقرب من الأيون النامي . وللأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية . أما مرحلة التكاثف فتتضمن توغل المونومير Insertion بين المزدوج الأيوني وإضافته إلى المركز الفعال النامي مكوناً مركزاً فعالاً جديداً . وتمتاز مرحلة التكاثف في هذه البلمرة بسرعتها الفائقة وتكوين السلاسل البوليمرية الطويلة في فترة قصيرة من الزمن ، أما مرحلة الانتهاء هنا فلا تحدث إطلاقاً بطريقة ازدواج الأيونات coupling كما هو الحال في البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة .



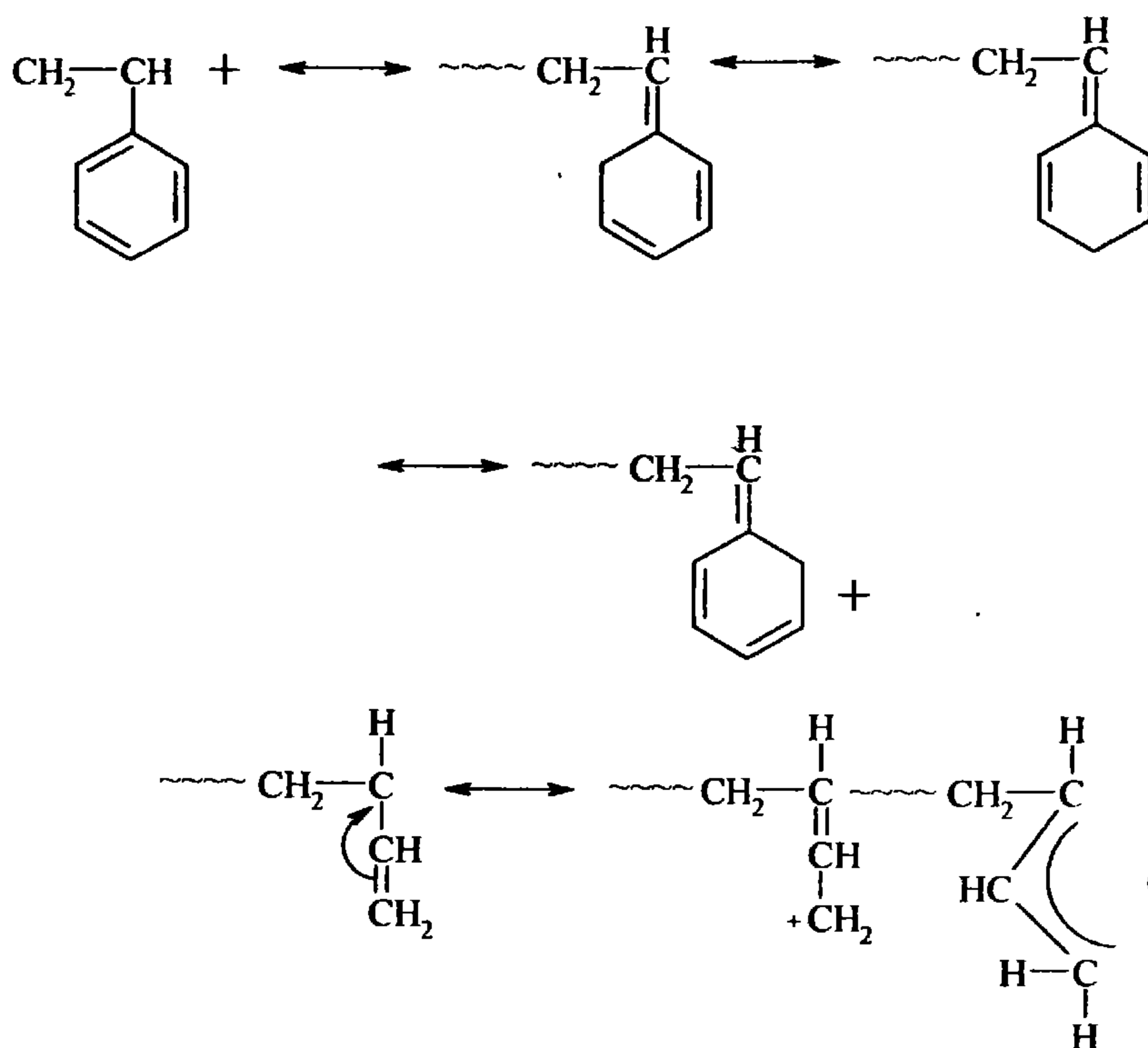
## أولاً : البلمرة الكاتيونية Cationic polymerization

يجب أن تكون المونوميرات المستعملة في البلمرة الكاتيونية لها قابلية على تكوين أيون لكربونيوم الثابت ، ويتطلب ذلك وجود مجموعة أو مجاميع واهبة للإلكترونات في موقع ملائم من الجزئية بحيث تقلل من شحنة الأيون الموجب . ويأتي ثبات الأيون الموجب عن طريق الحث ، وكذلك عن طريق التراكيب الرنينية كما يلي :



إضافة بروتون كبادئ :

يلاحظ أن ثبات أيون الكربونيوم هنا ناتج عن انتشار الشحنة الموجبة Delocalisation على الجزئية وهذا يؤدي إلى زيادة استقرار الكاتيون ، ففي حالة غياب المجاميع المعوضة في المونومير كالاثيلين مثلاً فإن الشحنة الموجبة تبقى مركزة على ذرة كربون واحدة ، ولكن وجود مجموعة الكوكسي (OR)-Alkoxy ستؤدي إلى استقرار أيون الكربونيوم بانتشار الشحنة الموجبة على ذرتي الكربون والأكسجين . ويستقر أيون الكربونيوم كذلك بواسطة انتشار الشحنة بسبب الرنين في حالة وجود مجاميع معوضة أخرى مثل الفينيل (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-) والفينيل (CH<sub>2</sub>-CH-) ومجاميع الألكيل (-R) كما يلي :

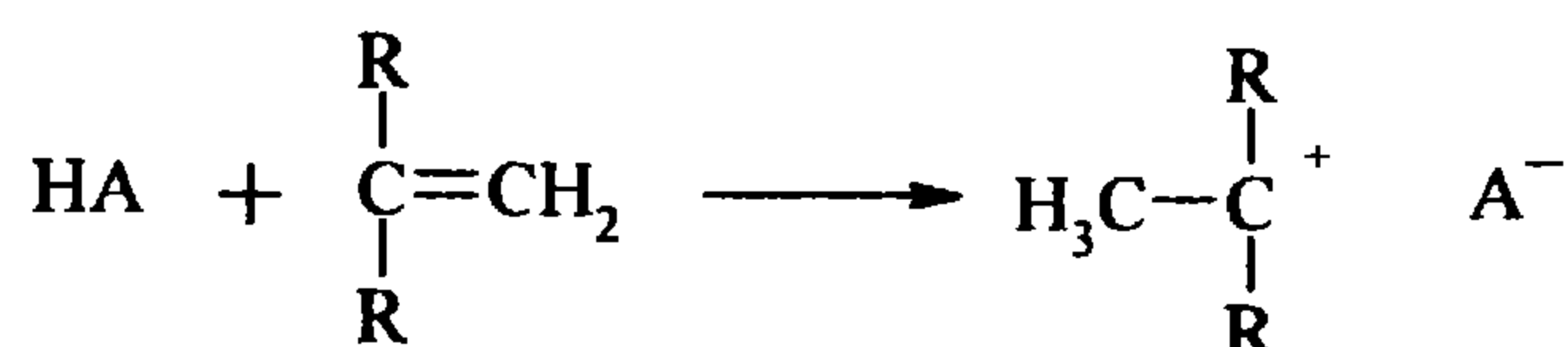


### البادئات المستخدمة في البلمرة الكاتيونية :

تستخدم لبدأ تفاعلات البلمرة الكاتيونية أنواع مختلفة من البادئات  
Initiators القادرة على بلمرة المونوميرات المحتوية على مجاميع معوضة  
واهبة للإلكترونات وهي كما يلي :

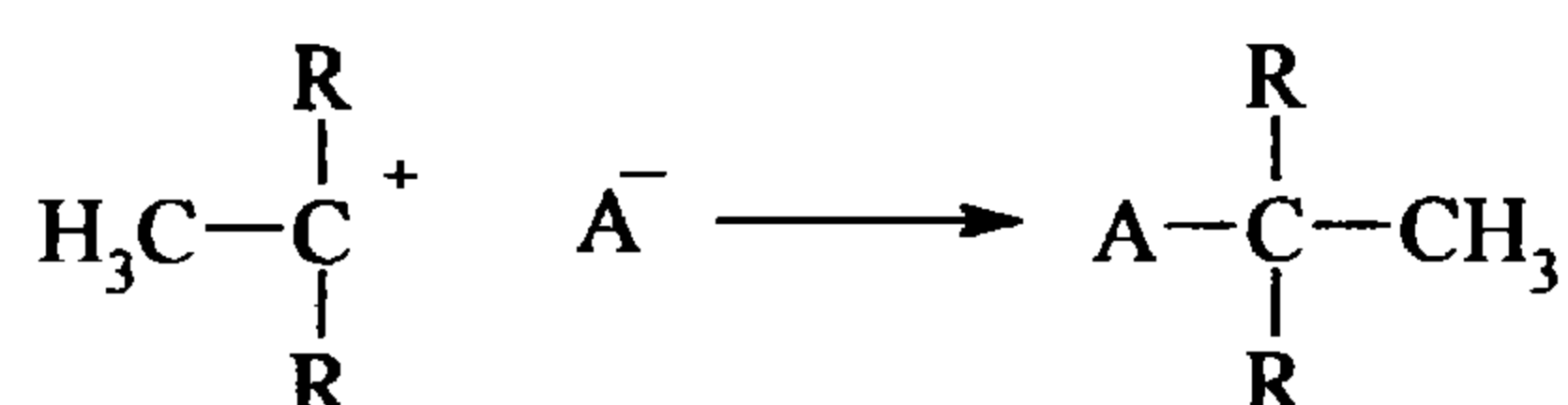
### (1) الأحماض البروتونية Protonic acids

تستخدم بعض الأحماض البروتونية لبدء قسم من تفاعلات البلمرة  
الكاتيونية وذلك بإضافة بروتون إلى جزئية الأولفين و يجب أن يكون  
الحامض المستخدم قوياً كالأحماض المعدنية مثلاً . ويجب أن يكون الأيون  
السالب المرافق للبروتون في جزئية الحامض نيوكلوفيل ضعيف Weak  
Nucleophile ، ويعكس ذلك فإن الأيون السالب المرافق سيؤدي إلى إنهاء  
تفاعل البلمرة بارتباطه مع المركز النامي برابطة تساهمية قوية كما يلي :



مزدوج أيوني Ion pair

فإذا كان الأيون السالب ( $\text{A}^-$ ) باحث قوى عن النواة فيحصل التفاعل التالي :



ولذا فيستبعد استخدام الأحماض الهالوجينية لهذا الغرض ، وذلك لميل الهاليد السالب الذي يعتبر قوياً في البحث عن النواة . ومن الأحماض المستخدمة لهذا الغرض حامض فوق كلوريك perchloric acid وحامض الكبريتيك sulphuric acid وحامض الفوسفوريك Phosphoric acid إلا أن الوزن الجزيئي الناتج باستخدام هذه البادئات يكون منخفضاً نسبياً ومفيدة في بعض التطبيقات الصناعية المحدودة كمضافات للجازولين وفي وقود الديزل وكمواد طلائية وأصماغ .

## (2) أحماض لويس Lewis acids

تستخدم أحماض لويس المختلفة لبدا تفاعلات البلمرة الكاتيونية وأهم هذه البادئات هي :

1- كلوريد الألومنيوم اللامائي ( $\text{AlCl}_3$ )

2- ثالث فلوريد البورون ( $\text{BF}_3$ )

3- كلوريد القصدير  $\text{SnCl}_4$

4- كلوريد الخارصين  $\text{ZnCl}_2$

### 5- بروميد التيليريوم $TiBr_4$

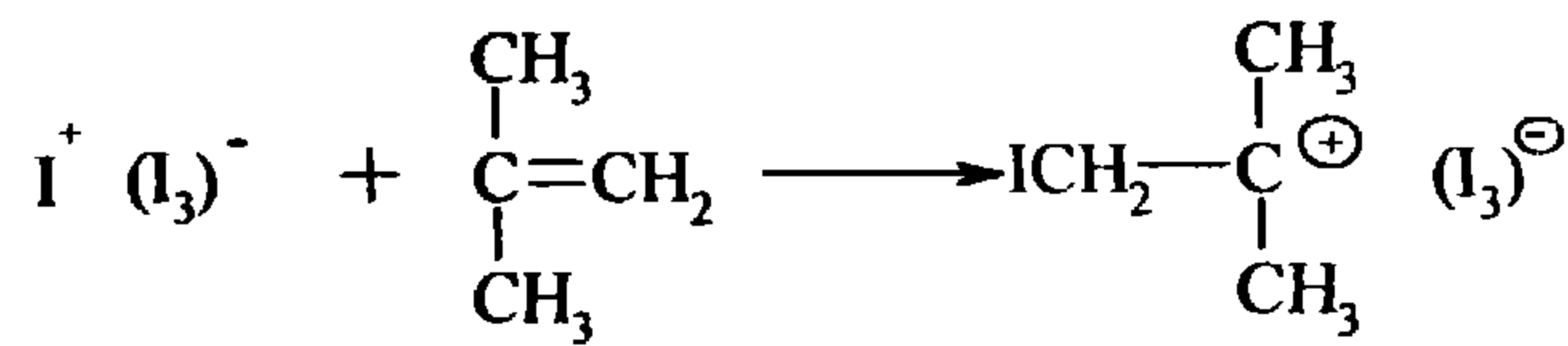
إن هذه البادئات فعالة لبلمرة العديد من المونوميرات فى درجات حرارة منخفضة ، وتساعد على تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية ومن البوليمرات الصناعية المهمة التى تحضر بهذه البادئات المطاط البيوتيلي Butyl rubber والبولي ايزوبرين Polyisoprene .

### 3- العوامل المساعدة الأخرى :

وجد أن أيون الكربونيوم Carbonium ion الناتج من تفاعل بعض هاليدات الألكيل مع العوامل المساعدة المستخدمة فى تفاعل فريدل كرافت قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي :



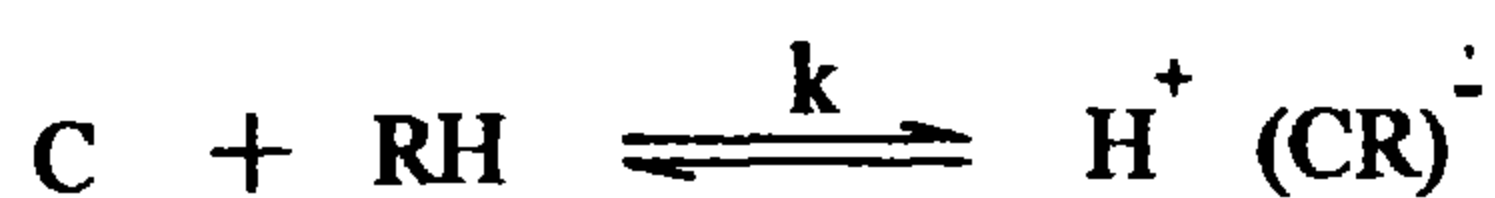
وقد أثبتت التجارب فعالية العديد من العوامل المساعدة الأخرى مثل اليود ( $I_2$ ) وأيون النحاسيك  $Cu^{++}$  وأيونات الاوكسونيوم Oxonium ion وبعض الإشعاعات ذات الطاقة العالية High energy radiation . إن جزيئات اليود تبدئ تفاعل البلمرة الكاتيونية كما يلي :



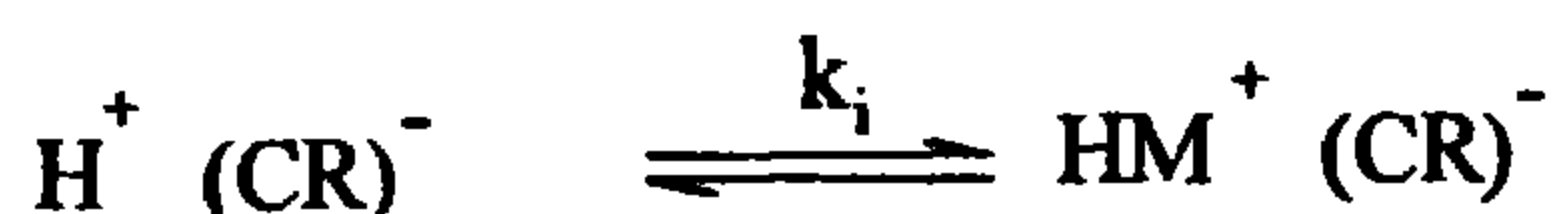
### حركية البلمرة الكاتيونية :

نفرض أن الرمز (C) للعامل المساعد والرمز RH للعامل المشترك للعامل المساعد . أما المونومير فنرمز له بالرمز (M) .

وعلى هذا الأساس يمكن التعبير عن المراحل الثلاث للبلمرة على النحو الآتي :



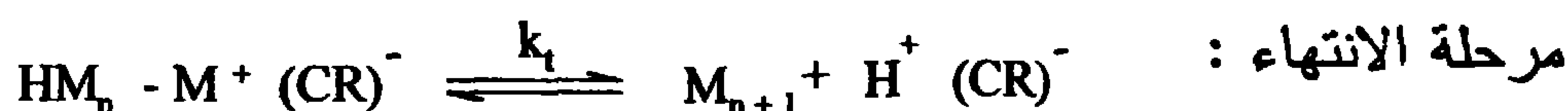
مرحلة البدء :



مرحلة التكاثف :



مرحلة الانتهاء :



يعبر عن سرع التفاعلات للمراحل الثلاث بنفس الطريقة التي ذكرت بالنسبة للبلمرة بواسطة الجذور الحرة وهي كما يلي :

$$R_i = k[M][H^+(CR)^-]$$

وبالتعبير عن قيمة  $[H^+(CR)^-]$  نجد أن :

$$R_i = kk_i[C][RH][M]$$

حيث أن  $k$  يمثل ثابت الاتزان ، ويمثل  $[HM^+(CR)^-]$  التركيز الكلي لجميع المزدوجات الأيونية Ion pair اللاتي تسلك كمراكز فعالة . وعند الاستقرار Steady state تصبح سرعة تفاعلي البدء والانتهاء متساويتان ، أي أن تركيز الفعالة النامية يبقى ثابتاً أي أنه :

$$R_i' = R_i$$

$$k_t[HM^+(CR)^-] = Kk_i[C][RH][M]$$

$$[HM^+(CR)^-] = \frac{Kk_i}{k_t}[C][RH][M]$$

وبالتعويض عن قيمة  $[HM^{\oplus}(CR)^{-}]$  تحصل على :

$$R_p = \frac{Kk_i k_p}{k_t} [C][RH][M]^2$$

أما درجة البلمرة  $\bar{Dp}$  فيمكن التعبير عنها كما يأتي :

$$\bar{Dp} = \frac{R_p}{R_i} = \frac{k_p}{k_t} [M]$$

يلاحظ أن سرعة البلمرة تعتمد على مربع تركيز المونومير وعلى تركيز المونومير وعلى تركيز العامل المساعد والعامل المشارك للعامل المساعد . أما درجة البلمرة في فتعتمد على تركيز المونومير ولا تعتمد على تركيز العامل المساعد .

#### بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بالبلمرة الكاتيونية :

إن أهم البوليمرات التي تحضر بواسطة البلمرة الكاتيونية على النطاق الصناعي هي : البولي أيزوبرين Polyisoprene ، المعروف باسم مطاط الايزوبرين والبولي ايزوبيوتين المعروف تجارياً باسم المطاط البيوتيلي Butyl rubber . تتم بلمرة الايزوبيوتين isobutene بوجود عوامل مساعدة من النوع المستخدم في تفاعل فريدل كرافت مثل كلوريد الألومنيوم  $AlCl_3$  . ويعتمد الوزن الجزيئي الناتج للبوليمر في البلمرة الكاتيونية على درجة حرارة البلمرة ، ففي درجات الحرارة العالية تحدث تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومير بنسبة عالية لذلك يتكون بوليمر له وزن جزيئي منخفض نسبياً . فعند إجراء بلمرة الايزوبيوتين باستخدام كلوريد الألومنيوم أو ثالث كلوريد البورون كعوامل مساعدة عند درجة حرارة تتراوح بين  $0-50^{\circ}C$  يكون الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج بحدود 3000 ويكون مادة زيتية لزجة تضاف إلى زيوت التشحيم أو إلى وقود الديزل . وعند إجراء البلمرة في درجات

حرارية حوالي ( $-100^{\circ}\text{C}$ ) فإن معدل سرعة تفاعلات انتقال السلسلة تكون أبطأ من تفاعلات مرحلة التكاثر ولذلك فيتكون بوليمر ذو وزن جزيئي عالي جداً يصل إلى مئات الآلاف .

### ثانياً : البلمرة الأنيونية : Anionic polymerization

عندما تكون المراكز الفعالة أنيونات فتسمى البلمرة عندئذ بالبلمرة الأنيونية . وهي تشترك مع البلمرة الكاتيونية في العديد من الخواص منها :

(1) طبيعة المركز الفعال الذي يكون مزدوج أيوني Ion pair في معظم الحالات واعتماد سرعة البلمرة اعتماداً كبيراً على مدى تقارب جزيئي المزدوج الأيوني من بعضها .

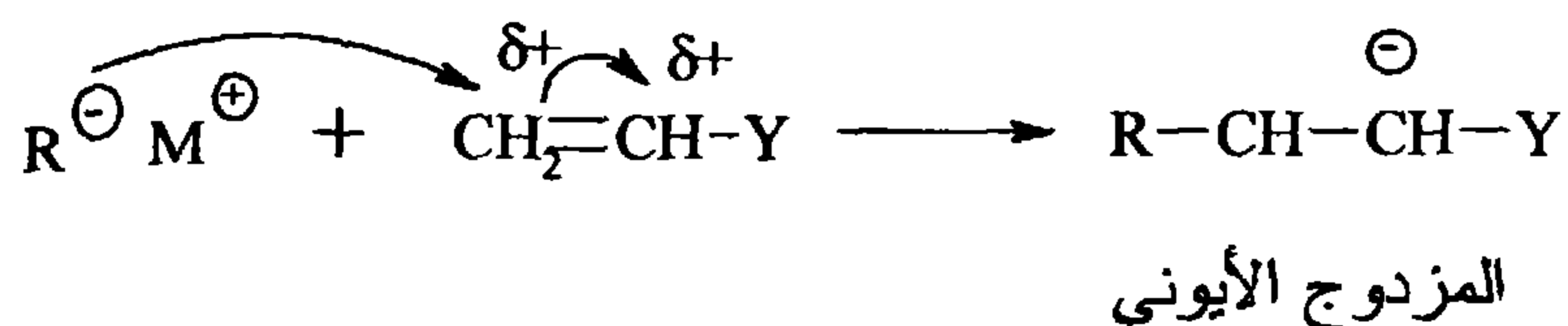
(2) ظروف البلمرة وتقنياتها متشابهة فالبلمرة الأنيونية تجرى في المحاليل أو في المونومير ذاته (بلمرة الكتلة) كما في البلمرة الكاتيونية .

(3) سرعة التفاعل العالية جداً .

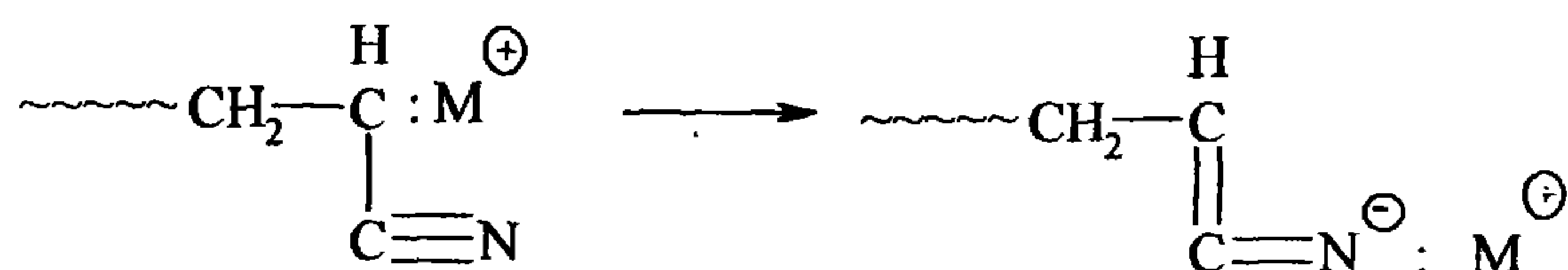
### المونوميرات المناسبة للبلمرة الأنيونية :

يجب أن تكون مونوميرات الفينيل القابلة للبلمرة الأنيونية تحتوي على مجاميع معوضة وساحبة للإلكترونات في المواقع المناسبة من الجزيئية ، بحيث أنها تقلل من الكثافة الإلكترونية للشحنة السالبة المتكونة على الكربون المجاور للمجموعة المعوضة عن طريق الحث Induction وعن طريق الرنين ، ومن ناحية أخرى فإنها تساهم في تسهيل هجوم الكاشف النيوكليوفيلي أي الباحث عن النواة وتكوين المزدوج الأيوني وذلك بسبب الاستقطاب الذي

يحدث في جزئية الفينيل . ومن المجاميع الساحبة للإلكترونات هي مجموعة النيتريل (CN) والكربونيل (  $\text{C=O}$  ) الموجودة في جزيئات الالدهيدات أو الكيتونات أو الاسترات أو الأحماض الكربوكسيلية أو الأميدات . ويمكن الجزئية المعوضة كما يلي :



فلو فرضنا أن المونومير هو اكريلونايتريل  $\text{CN}-\text{CH}_2=\text{CH}$  فإن السلسلة النامية للبوليمر ستكون كما يلي :

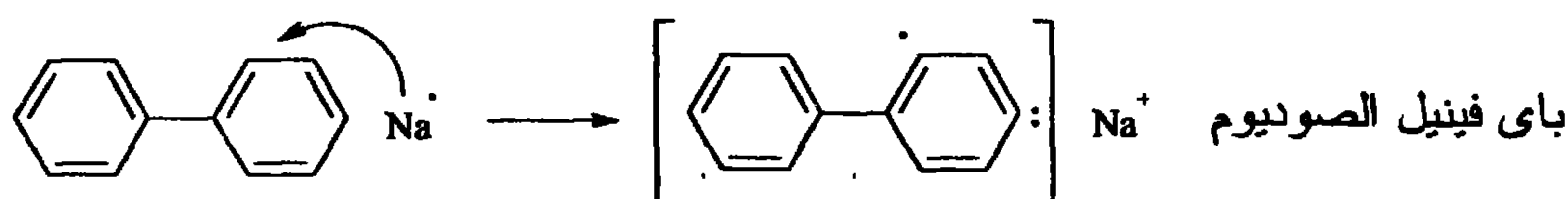
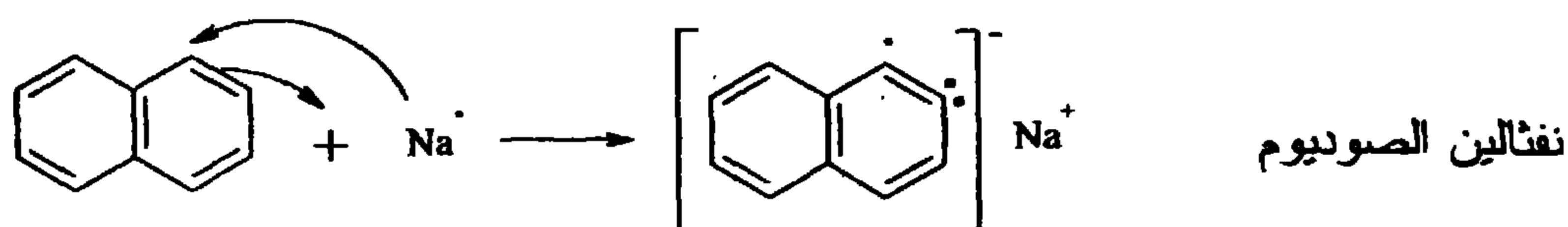


### البادئات المستخدمة في البلمرة الأنيونية Anionic Initiators

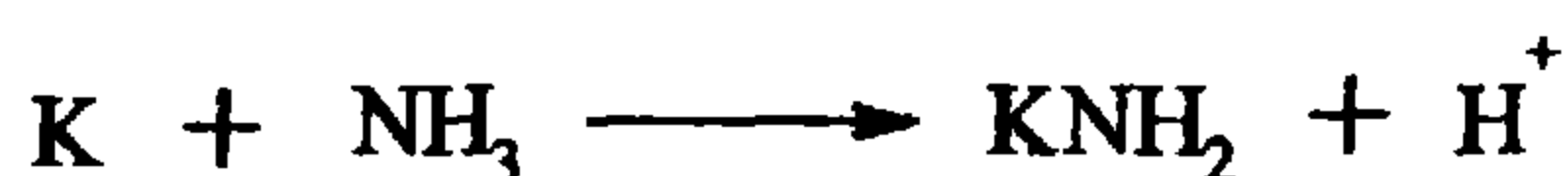
#### أولاً : الفلزات القلوية Alkali metals

تستخدم لهذا الغرض بعض العناصر القلوية كالصوديوم مثلاً . تبدأ البلمرة الأنيونية بانتقال الإلكترون من الفلز القلوي إلى المونومير وبوجود بعض المركبات الأروماتية المتعددة الحلقات كالنفثالين أو الانثراسين أو الباي فينيل Biphenyl وغيرها ، حيث ينتقل الإلكترون في البداية من الفلز القلوي إلى المركب الأروماتي مكوناً الأنيون والجذر الحر في نفس الجزئية Aromatic Free radical anion ، مثل نفثالين الصوديوم Sodium naphthalene و باي فينيل الصوديوم Sodium biphenyl .



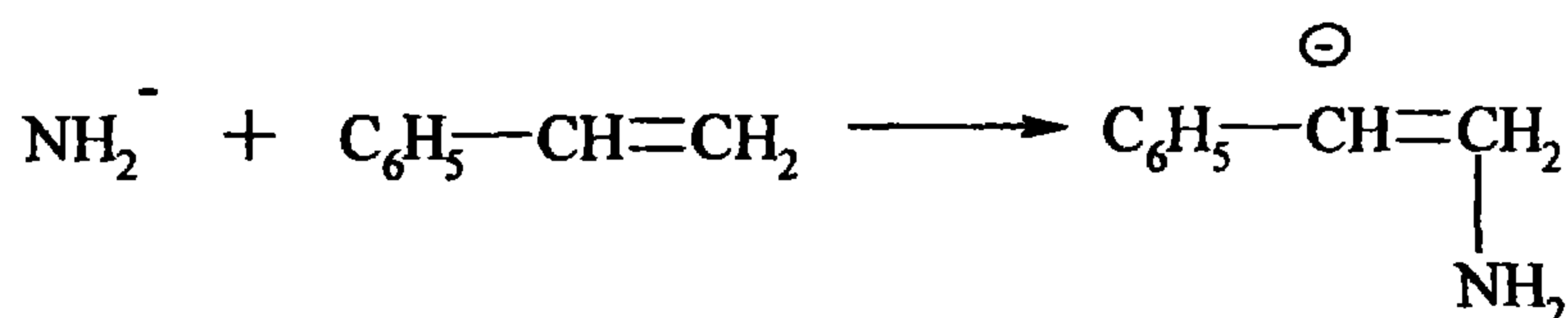


وكثيراً ما تستخدم الفلزات القلوية كبادئات ولكن بعد إزابتها في الأمونيا المسال ، فالبوتاسيوم مثلاً يتفاعل مع الأمونيا كما يلي :



أميد البوتاسيوم

وأيون الأميد  $NH_2^-$  المذيب في الأمونيا يضاف إلى المونومير كما يلي :



إن الأيون المتكون أى الكربانيون يقوم بالتكاثف وذلك بإضافة مونوميرات أخرى بنفس الطريقة .

### ثانياً : الكيلات الفلزات : Metal alkyls

يمكن استخدام عدد كبير من المركبات العضوية المعدنية لبدء تفاعلات البلمرة الأنيونية ، وأكثر هذه المركبات استعمالاً هي الالكيلات الفلزية مثل بيوتيل الليثيوم Butyl lithium وترأى فينيل ميثيل الصوديوم Triphenyl-methyl sodium .

### ثالثاً : أميدات الفلزات Metals amides :

إن أميدات الفلزات من أكثر العوامل المساعدة استعمالاً للبلورة الأنيونية ومن أهم الأميدات المستعملة هي أميد الصوديوم Sodium amide وأميد البوتاسيوم في الأمونيا المسال Liquid ammonia

### حركية البلمرة الأنيونية Kinetics of anionic polymerization :

تستخدم في الصناعة أميدات الفلزات كعوامل بادئة في البلمرة الأنيونية وذلك لكونها البلمرة الأيونية الوحيدة التي يكون المركز الفعال فيها أيوناً طليقاً free ion وليس مزدوجاً أيونياً وذلك بسبب القطبية العالية للأمونيا المسال . ولذا فإن سائل الأمونيا يستطيع عزل الأيونين المزدوجين بعضهما عن البعض الآخر وترك الأيون السالب (الانايون) حراً للتفاعل مع المونومير . وبملاحظة الصورة العامة لتفاعلات المراحل الثلاثة فيمكن التعبير عن سرعة التفاعلات لهذه المراحل كما يلي:

$$R_i = k_i [H_2N:^-][M] \quad \text{سرعة تفاعل البدء :}$$

وبالتعويض عن قيمة  $\bar{NH}_2$  نحصل على :

$$R_i = k_i k \frac{[M][KNH_2]}{[K^+]}$$

سرعة تفاعل مرحلة التكاثف :

$$R_p = k_p [M^-][M]$$

سرعة تفاعل الانتهاء :

$$R_t = k_{tr} [M^-][NH_3]$$

وعند وصول التفاعل حالة الإتزان أو الاستقرار steady state تكون :

$$R_i = R_t$$

$$k_i k \frac{[M][KNH_2]}{[K^+]} = k_{tr.S} [M^-][NH_3]$$

أى أن

$$[M^-] = \frac{k_i k [M][KNH_2]}{k_{tr.S} [K^+][NH_3]}$$

وبالتعويض عن قيمة M نحصل على :

$$R_p = \frac{k_i k [M][KNH_2]}{k_{tr.S} [K^+][NH_3]}$$

أما درجة البلمرة فيمكن التعبير عنها كما يلي :

$$\bar{D}_p = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{k_{tr.S} [NH_3]}$$

$$\bar{D}_p = \frac{[M]}{C_s [NH_3]}$$

يلاحظ أن سرعة البلمرة تعتمد على مربع تركيز المونومير وتركيز العامل البادئ وتتناسب عكسياً مع تركيز المذيب .

### بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة الأيونية :

تستخدم هذه الطريقة في تحضير العديد من البوليمرات المهمة صناعياً منها البولي (بيوتادايين) ، والبولي ايزوبرين polyisoprene ، ومركبات كربونيل خاصة وكذلك راتنج الاسيتال Acetal resin والذي لاقى رواجاً تجارياً كبيراً ويعرف تحت أسماء أخرى كثيرة مثل الدلرين Dilrine

والسيلكون Celcon . ولهذا الراتنج صفات ميكانيكية ممتازة ولذا أخذ يحل محل العديد من المعادن في الكثير من الاستخدامات الهندسية ولذلك تعرف باسم البلاستيكات الهندسية Engineering plastics. راتجات الاسيتال من بلمرة الفورمالدهيد Formaldehyde أو الثلاثي أوكسان Trioxane وهو مركب حلقي متكون من ارتباط ثلاث جزيئات من الفورمالدهيد... يمكن بلمرة الفورمالدهيد بواسطة أحد العوامل الباحثة عن النواة أي نيوكلوفيلية Nucleophilic مثل الكيلات الفلزات والكوكسيدات والأمينات الأليفاتية الثالثية tertiary aliphatic amines والفوسفينات phosphines والارسينات Arsines وغيرها .

#### العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية :

#### Factors affecting anionic polymerization

بسبب طبيعة البلمرة الأيونية يلاحظ وجود بعض العوامل التي لها التأثير الكبير على سرعة البلمرة ( $R_p$ ) وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر .

#### (أ) تأثير درجة الحرارة The effect of temperature :

تجرى البلمرة الأيونية سواء أنيونية أو كاتيونية بشكل عام عند درجات حرارة منخفضة جداً ما تحت الصفر المئوي . ومما يسهل البلمرة في درجات الحرارة المنخفضة أن معظم طاقات التنشيط Activation Energy لمثل هذه التفاعلات الأيونية منخفضة ، وفي بعض الحالات تكون لها طاقات تنشيط سالبة . وأيضاً فإن ارتفاع درجة الحرارة تزيد من سرعة تفاعلات الانتهاء أي أنها تتفوق على سرعة تفاعلات التكاثر وبالتالي يتكون بوليمر ذو وزن جزيئي منخفض . ولقد ثبت أنه بزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة

تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومير أو إلى المذيب وبالتالي تقلل الوزن الجزيئي للبوليمر . وجد أن لدرجة الحرارة تأثير كبير على التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج ، فكلما انخفضت درجة الحرارة كلما كان البوليمر أكثر انتظاماً فراغياً Stereo regularity .

### **(ب) تأثير المذيب The effect of solvent :**

إن لقطبية المذيب المستخدم في البلمرة الأيونية تأثير كبير على سرعة البلمرة وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج ، ويعود سبب ذلك إلى طبيعة المراكز الفعالة في البلمرة الأيونية ، لأن المراكز الفعالة في أغلب الأحيان تكون مزدوجات أيونية (Ionpair) ، وهذه المزدوجات الأيونية لا تكون فعالة في البلمرة الأيونية ما لم ينفصلا عن بعضهما . ويتم ذلك بواسطة جزيئات المذيب .

### **(جـ) تأثير الأيون المرافق The effect of counterion :**

للأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية ، فكلما ازدادت قوة ارتباطه مع الأيون النامي كلما قلت سرعة تفاعل التكاثر فعند البلمرة الكاتيونية مثلاً للاستايرين باستخدام اليود كبادئ تارة وحامض البركلوريك تارة أخرى وذلك باستعمال المذيب 1 ، 2- داي كلورو إيثنان عند 25°م في الحالتين ، وجد أن قيمة ثابت سرعة البلمرة هي 0.003 و 17 على التوالي . يفسر ذلك على أساس أن الأيون المرافق في الحالة الأولى هو  $I_3$  الذي يكون مرتبطاً ارتباطاً وثيقاً بالكاتيون النامي ، وهذا يعرقل توغل جزيئات الستايرين ووصولها إلى المركز النامي لغرض تفاعلها معه . ومن العوامل الأخرى التي يسببها الأيون المرافق تركيز الشحنة الكهربائية عليه وغيرها من العوامل . ومن جهة أخرى يلاحظ السرعة العالية للبلمرة عند وجود أيون حر

طليق ويبين الجدول تأثير حجم الأيون المرافق في البلمرة الأنيونية للستايرين عند 25°م في الفيوران المهرج (THF) المعروف بتتراهايد روفيران.

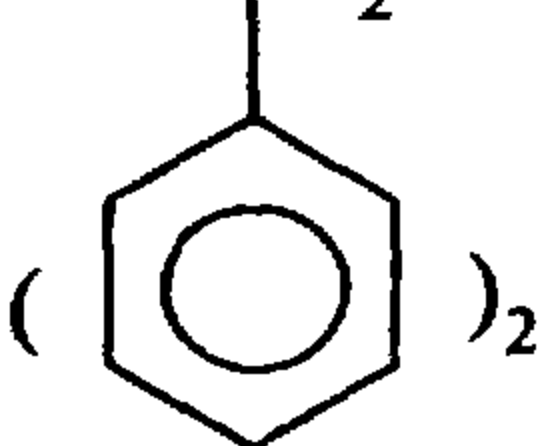
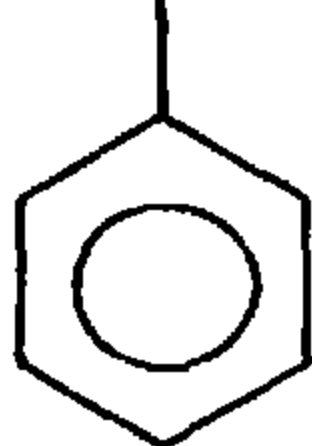
يبدو أن سرعة البلمرة  $k_p$  يزداد بازدياد ثابت تفكك المزدوج الأيوني Dissociation constant فإن تذاوب Solvation أيون الليثيوم أسهل بكثير من تذاوب أيون السيزيوم بسبب صغر حجم الليثيوم فيلاحظ أن سرعة البلمرة تزداد من السيزيوم إلى الليثيوم عندما تكون كاتيونات مرافقة . أى أنه بتعبير آخر تكون سرعة البلمرة في حالة الليثيوم أكبر ما يمكن بينما في حالة أيون السيزيوم بأقل ما يمكن في الجدول أدناه .

تأثير حجم الأيون المرافق على سرعة تفاعل البلمرة الأنيونية للستايرين في THF عند 25°م

الأيون المرافق Counterion	ثابت تفكك المزدوج الأيوني $10 \times k$	ثابت سرعة البلمرة للمزدوج الأيوني ( $k_p$ )
$Li^+$	2.2	160
$Na^+$	1.5	80
$K^+$	0.8	80-60
$Rb^+$	0.1	80-50
$Cs^+$	0.02	22

## الأسئلة

1: أفحص المونوميرات والعوامل البادئة التالية جيداً ثم أجب عن الأسئلة التالية :

البادئ	المونومير
$\text{CO}_2$  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH} + \text{Fe}^{++}$ $\text{Na} + \text{Naphthalene}$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{BF}_3$ $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	$\text{HC}=\text{CH}_2$  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CN})_2$ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - n - \text{C}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$ $\text{CH}_3$ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{H}) - \text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_2 = \text{O}$ $\text{CF}_2 = \text{O}$

(أ) وضع بواسطة معادلات كيفية قيام كل بادئ بعملية بدأ البلمرة .

(ب) بين البادئات أو البادئ المناسب كل مونومير .

(ج) ما هي ظروف البلمرة (درجة الحرارة والمذيب) المناسبة لكل بلمرة .

(د) أكتب معادلات تفاعلات الانتهاء الخاصة بكل بلمرة .

2 : عند بلمرة الايزوبيوتلين كاتيونياً في محلول البنزين باستخدام رابع كلوريد التيتانيوم . والماء كعامل مشارك للبادئ CO-Catalyst ، تحت

ظروف معينة وجد أن سرعة تفاعل البلمرة المستحصل عليها عملياً كانت:

$$R_p = k[TiCl_4][\text{أيزوبيوتلين}][H_2O]^0$$

إذا علمت أن الانتهاء يتم بواسطة تفاعل الانتهاء الذاتي Autotermiation لتكوين بوليمر غير مشبع والعامل البادئ والعامل المشارك للبادئ . وضلح ميكانيكية هذه البلمرة واشتق معادلة التعبير عن درجة البلمرة ؟ تحت أى ظروف تصبح سرعة البلمرة :

أ : من المرتبة الأولى بالنسبة للماء .

ب : لا تعتمد على  $TiCl_4$  .

جـ : من المرتبة الثانية بالنسبة للـأيزوبيوتلين .

د : من المرتبة الثانية بالنسبة للماء .

3 : كون مقارنة بين البلمرة الأيونية والبلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة من حيث :

أ : ظروف البلمرة المناسبة : كتلة ، محاليل ، مستحلبات ، عوالق .

ب : ظروف البلمرة من حيث : درجة الحرارة والمذيب .

جـ : البادئات .

د : الوزن الجزيئي للبوليمر وانتشاره .

هـ : سرعة البلمرة .

4 : هل يمكن استخدام الموانع Inhibitors لإنهاء تفاعلات البلمرة الكاتيونية. بين التفاعلات التي تحدث في حالة استخدام البنزوكوينون؟

5 : إذا علمت أن أيونات بيوتيل الليثيوم تكون تراكيب متجمعة Association-Structures بشكل  $(C_4H_9Li)_6$  ، بين كيف يؤثر ذلك



على سرعة البلمرة وعلى درجة البلمرة ؟ كيف يمكن منع حدوث هذا التجمع ؟

6 : إذا كان لديك مزيجاً مكوناً من كميات متساوية من المونوميرين الستائيرين 50% + ميثيل ميثا اكريلات 50% .

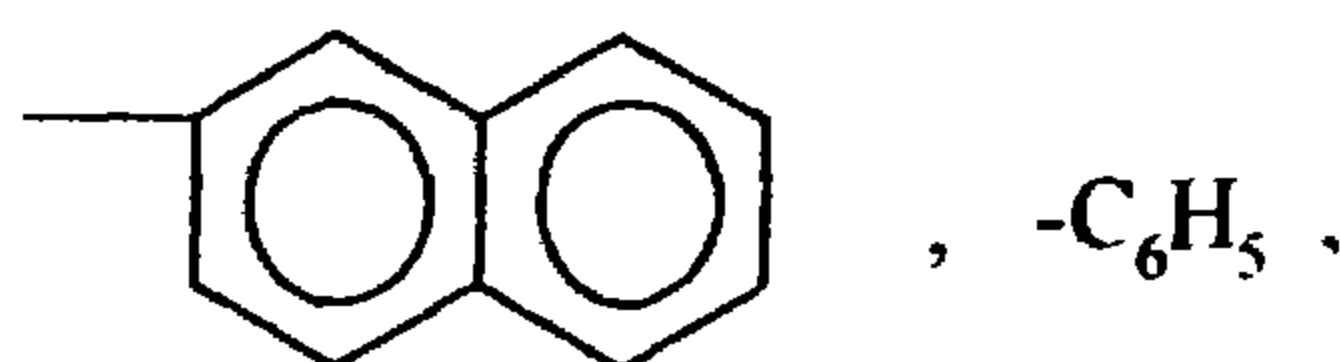
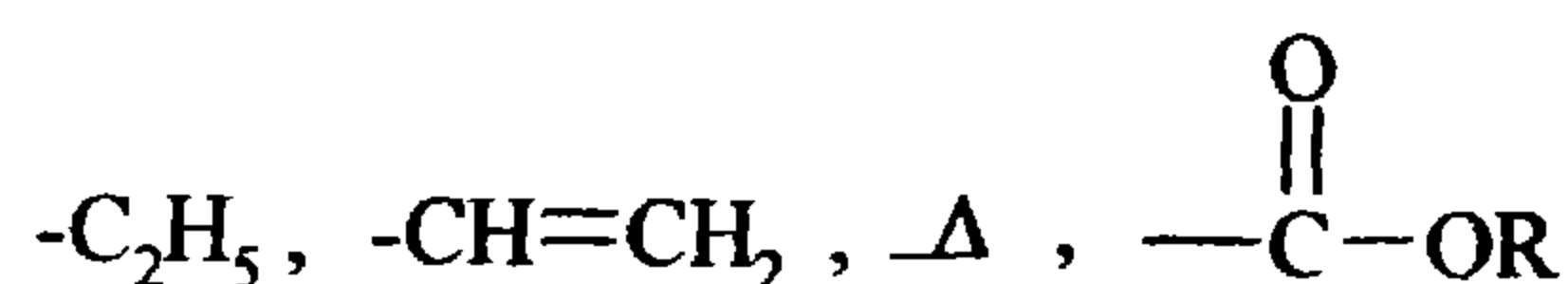
أ : إذا أجرى على المزيج بلمرة من نوع الجذور الحرة . ماذا تتوقع أن يكون الناتج .

ب : إذا أجرى على المزيج بلمرة كاتيونية ماذا تتوقع أن يكون الناتج.

جـ : إذا أجرى على المزيج بلمرة أنيونية ماذا تتوقع أن يكون الناتج.

أكتب المعادلات اللازمة في كل حالة مبيناً الأسباب .

7 : المركب  $\text{CH}_2 = \text{CHX}$  مونومير يعتمد في طريقة بلمرته على طبيعة المجموعة المعوضة (X) . وفيما يلي مجاميع مختلفة يمكن أن تعوض مكان (X) . بين قابلية المونومير الجديد على نوعية البلمرة (جذور حرة ، أنيونية ، كاتيونية) عند تعويض (X) بكل مجموعة من المجاميع التالية:



8 : أكتب معادلات وميكانيكية بلمرة أكسيد الأثيلين أنايونياً للحصول على البوليمر الآتي :

$$(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$$

الباب التاسع

**البلمرة الحلقية**



## الباب التاسع

### البلمرة الحلقية

### Ring Opening Polymerization

يتم تحضير الكثير من البوليمرات بطرق تتضمن فتح التراكيب الحلقية وهذه البوليمرات أحيانا ضمن بوليمرات الاضافة لعدد من الأسباب منها . عدم تكون نواتج عرضية لتفاعل البلمرة ولكونها تتبع ميكانيكيات بلمرة الاضافة . وقد تصنف هذه البوليمرات ضمن البوليمرات التكثفية لوجود مجاميع رابطة Interlinkage group بين الوحدات التركيبية . ولقد وجد إن قابلية بلمرة هذه المونوميرات تحددها ثلاثة عوامل أساسية هي كما يلي :

#### 1- مدى فاعلية المجاميع الدالة في الحلقة :

إن فاعلية المجاميع الدالة في المركبات الحلقية لا تختلف كثيرا عن فعاليتها في المركبات العضوية غير الحلقية المناضرة لها إلا أن الشكل الحلقى للجزئية يؤدي الى بعض الفروق .

#### 2- العامل الحافز

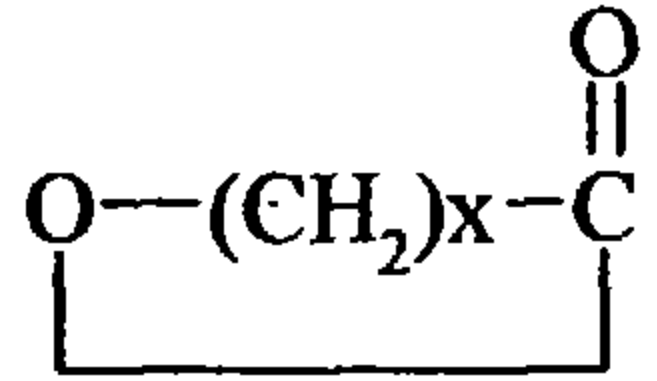
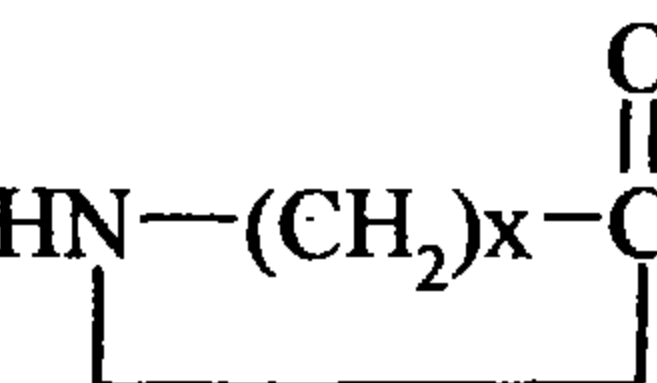
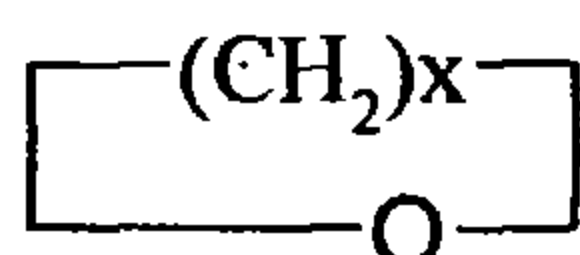
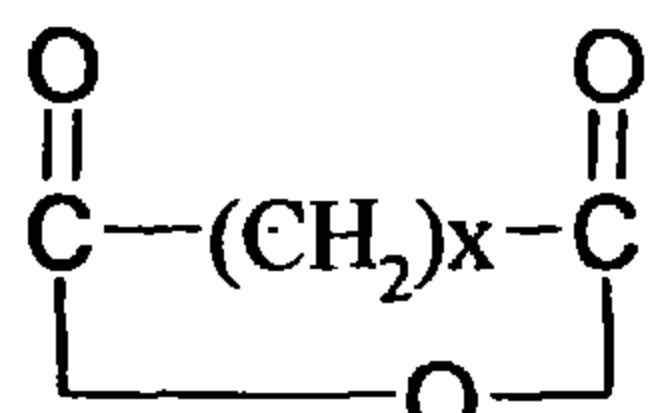
إن دور العامل الحافز أو العامل البادئ لا يختلف كثيرا عن دور العوامل الحفازة والبادئات في تحضير البوليمرات التكثفية أو بوليمرات الاضافة .

#### 3- تأثير حجم الحلقة ومدى ثباتها :

إن لحجم الحلقة في المونومير تأثير كبير على فعاليتها فبشكل عام تكون المونوميرات الحلقية القلقة قليل الاستقرار وأسهل بلمرة من التراكيب الحلقية المستقرة ويمكن القول أن قابلية المونوميرات الحلقية للبلمرة تكون

عالية بالنسبة للمونوميرات الثلاثية الحلقة ، يلي ذلك المونوميرات الرباعية الحلقة والمركبات الحلقية المتكونة من 8-11 ذرة . اما المونوميرات الخماسية والسداسية وحتى السباعية منها الى حد ما فتعتبر مركبات مستقرة ويصعب بلمرتها عن طريق فتح حلقاتها والجدول التالي يبين بعض المونوميرات الحلقية وبوليمراتها:-

### بعض المونوميرات الحلقية وبوليمراتها

المونومير الحلقى	التركيب الكيميائي للمونومير	تركيب البوليمر
اللاكتون		$\left[ \text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
الاكتام		$\left[ \text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
الاثير الحلقى		$\left[ \text{---}(\text{CH}_2)_x-\text{O} \right]_n$
الأحماض اللامائية الحلقية		$\left[ \text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_x-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \right]_n$

ومن المعروف أن الاولفينات الحلقية لا تتبلر عن طريق الرابطة الفايذيلية بسبب الاعاقة الفراغية المحيطة بها ، ولكن البحوث الأخيرة أظهرت بأن بعض الالكينات الحلقية تستطيع القيام بالبلورة بطريقتين هما :

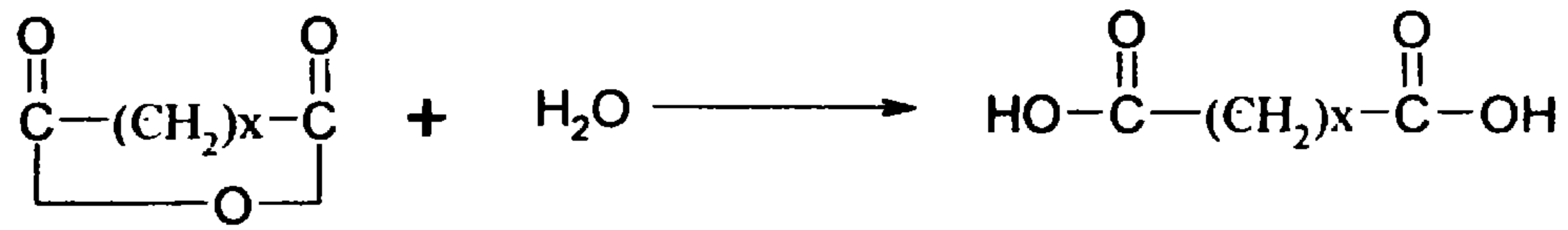
1- عن طريق الاضافة الى الرابطة المزدوجة أى انفتاح الرابطة المزدوجة .

## 2- عن طريق انفتاح الحلقة Ring opening polymerization

إن القوة الدافعة للبلمرة في هذه المونومرات هي لاشك تأتي بسبب التوتر أو الشد الموجود فيها ، مما يجعلها غير مستقرة وفعالة جدا . وينشأ عدم الاستقرار في الحلقات عن وجود الحلقات الصغيرة التي تسبب حيودا في قيمة زوايا الكربون - الكربون - الكربون عن مقدارها الطبيعي والبالغ 105.5.

### ميكانيكية البلمرة بفتح حلقات المونومرات Mechanism of ring opening polymerization

يمكن بلمرة المونومرات الحلقية باستعمال البادئات Initiators الأيونية أو الجزيئية Molecular initiator ، ومعنى ذلك أن العامل المساعد المستعمل قد يكون مركبا أيونيا أو جزيئيا متعادلا وهذا يكون مركزا فعالا قادرا على إضافة المزيد من المونومرات الحلقية كما يلي :



المركز الفعال الجزيئي



مركز فعال أنيوني



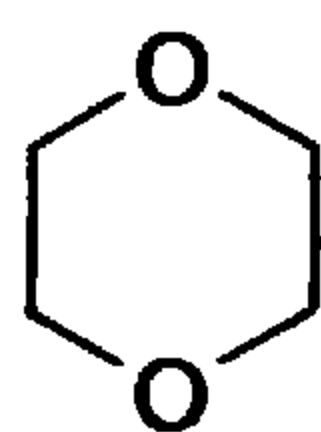
مركز فعال كاتيوني

ومن العوامل الحفازة الأيونية الكثيرة الاستعمال فى بلمرة المونوميرات الحلقية هى : الصوديوم  $OR^-$  ،  $OH^-$  ،  $H^+$  ،  $BF_3$  والماء . ولقد وجد إن البادئات الأيونية أكثر فعالية من البادئات الجزيئية وعليه يقتصر استعمال الأخيرة فى بلمرة المونوميرات الحلقية الفعالة جدا. وإن العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية للمركبات الحلقية هى نفس العوامل فى البلمرة الأيونية لمونوميرات الفاينيل كتأثير المذيب والأيون الموافق ودرجة الحرارة. وهناك تشابه كبير بين ميكانيكية بلمرة المونوميرات الحلقية وبين ميكانيكى البلمرة ذات النمو المتسلسل والبلمرة ذات النمو الخطوى فتشبه الأولى من حيث أن إضافة المونومير تجرى على المركز الفعال المتكون فى مرحلة البدء وأن البلمرة تتضمن على المراحل الثلاثة للبلمرة ذات النمو المتسلسل . أما تشابه ميكانيكيتها لميكانيكية البلمرة التكتفية فيمكن فى اعتماد الوزن الجزيئى للبوليمر على زمن البلمرة فى معظم حالات بلمرة المونوميرات الحلقية أى إن الوزن الجزيئى للبوليمرات يزداد تدريجيا ويبطئ خلال عملية البلمرة .

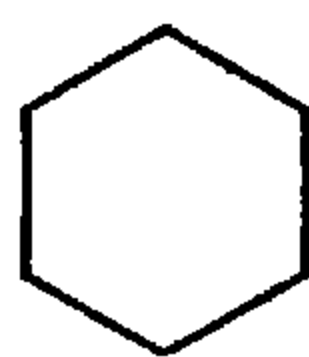
### **بلمرة الايثرات الحلقية : Polymerization of cyclic ethers**

إن الرابطة الايثرية تعتبر من الارتباطات القوية ، ولذا تعتبر هذه المركبات من قواعد لويس لوجود مزدوجين الكترونيين غير مشتركة فى تكوين روابط . وتقتصر بلمرة هذه المركبات من الناحية العملية ، على المونوميرات الثلاثية الحلقة والرابعة الحلقة . أما الايثرات الخماسية الحلقة فلا تبلمر بسهولة ، وإذا كانت الايثرات الخماسية الحلقة معوضة . لا تبلمر اطلاقا مثال ذلك 2-مethyl-تترا-هايدروفيوران (المركب (أ)). ويرجع السبب الى أن المجموعة المعوضة تساهم فى ثبات واستقرار التراكيب الحلقية وبذلك تقل فعاليتها فى البلمرة الحلقية . إن المركبات الايثرية السداسية الحلقة لا

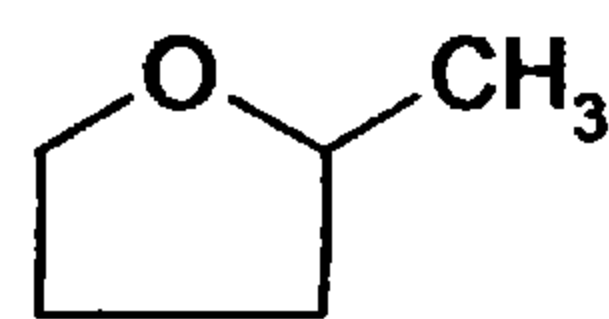
تتبلر أيضا مثل تترا هيدروبايران Tetrahydropyran (المركب (ب)) و 1,4-dioxane (المركب ج) .



(ج)



(ب)



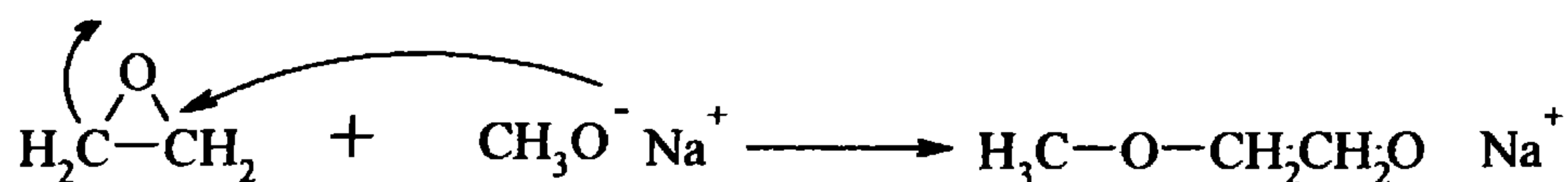
(أ)

### البلمرة الأنيونية للايثرات الحلقية

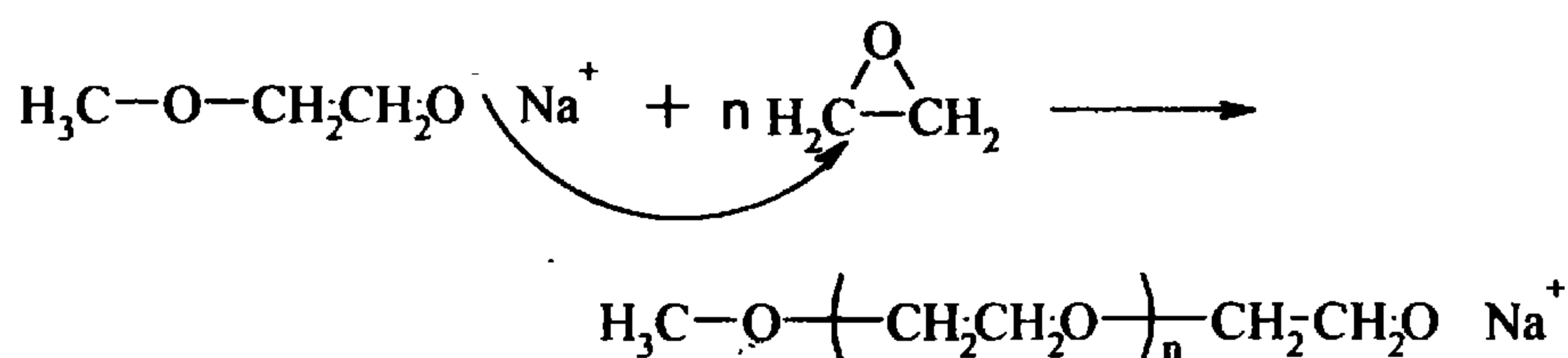
#### Anionic Polymerization of cyclic ethers

إن بلمرة الايثرات الحلقية مهمة جدا من الناحية الصناعية ، وأكثرها أهمية هي بلمرة أوكسيد الاثيلين Ethylene oxide وبلمرة أوكسيد البروبيلين Propylene-oxide ، اللذان يتبلران أنايونيا باستخدام بادئات مثل الهيدروكسيدات ، والالكوكسيدات ، وبعض أوكسيدات الفلزات وبعض المركبات العضوية المعدنية وبعض القواعد الأخرى ، ويمكن توضيح خطوات بلمرة أوكسيد الاثيلين باستخدام ميثوكسيد الصوديوم  $\text{Na}^+ \text{OCH}_3^-$  كعامل مساعد كما يلي :

مرحلة البدء :

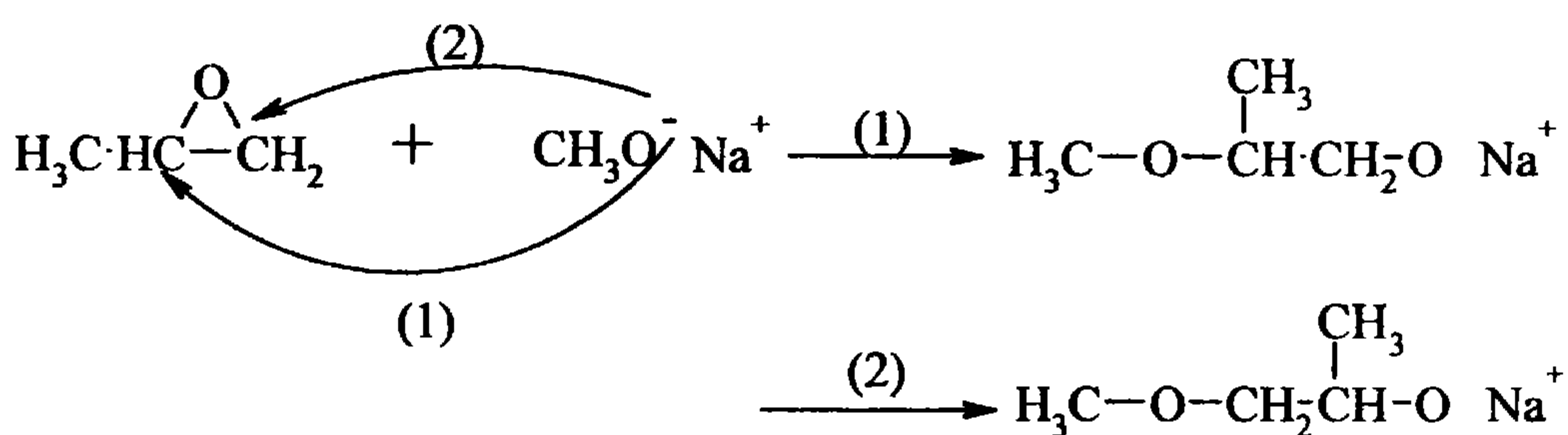


مرحلة التكاثر :





أما مرحلة الانتهاء فلا تحدث عادة في حالة استخدام مذيب غير بروتوني Aprotic solvent وعند غياب العوامل المنهية للسلسلة النامية Terminating agents ولهذا السبب تعد البلمرة الأنيونية للأيوكسيدات هي من نوع البلمرة الأنيونية الحية Living anionic polymerization . وعند بلمرة الأيوكسيدات غير المتناظرة unsymmetrical تفتح الحلقة باتجاهين مثل ما يحدث في حالة استخدام أوكسيد البروبلين كما يلي :



ويحتمل أن هذه التفاعلات ستؤثر على تركيب البوليمر الناتج ولكن لا يتأثر تركيب البوليمر باتجاه الإضافة حيث تؤدي إلى تكوين بوليمرين متشابهين على نهايات السلاسل البوليمرية . أما من الناحية الميكانيكية فيعتقد أن الإضافة تكون محبذة على ذرة الكربون الأقل إعاقة فراغية أي التفاعل باتجاه (2) حيث يكون هو الغالب .

وعند بلمرة الايبوكسيدات باستخدام ميثوكسيد الصوديوم كعامل مساعد فإن الوزن الجزيئى للبوليمر يزداد تدريجيا مع زمن البلمرة ، أى له سمات البلمرة التكتفية ولكن فى هذه الحالة ليست صفة عامة فعند بلمرة اوكسيد الاثيلين مثلا وباستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم كعامل مساعد يبقى الوزن الجزيئى للبوليمر ثابتا خلال البلمرة ، أى أن لهذه البلمرة سمات البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية . ويعتقد أن سبب هذا السلوك هو أن البلمرة تتم على

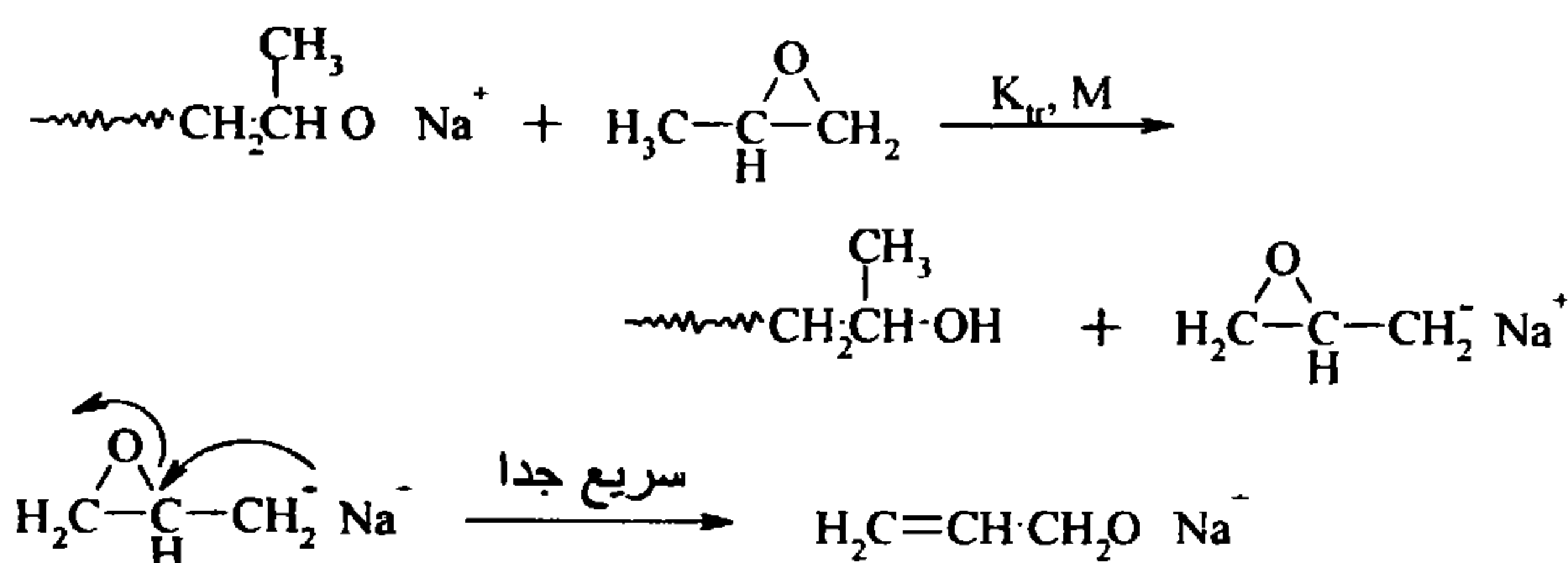
سطح العامل المساعد ، ولهذا السبب تكون البلمرة سريعة ويتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي في وقت قصير نسبيا .

وعندما يعتمد الوزن الجزيئي على زمن البلمرة ، يمكن حساب درجة البلمرة بعد مرور زمن معين  $t$  وذلك بتعين نسبة المونومير للتفاعل خلال الفترة الزمنية المعينة وحسب المعادلة الآتية :

$$\text{تركيز المونومير الأولي} - \text{تركيز المونومير المتبقى بعد مرور مدة من الزمن } (t) = (\bar{D}_p)_t$$

### تركيز العامل المساعد الأولي

يكون عادة البوليمر الناتج من بلمرة الايبوكسيدات منخفض في الوزن الجزيئي نسبيا أى أقل من 5000 ، ونادرا ما يبلغ الوزن الجزيئي للبوليمر 10.000 . وسبب ذلك قلة فعالية حلقة الايبوكسايد تجاه المركز الفعال الأنيوني و حدوث تفاعلات انتقال السلسلة النامية الى المونومير وخاصة اذا كان المونومير أوكسيد الاثيلين المعوض مثل أوكسيد البروبلين يتضمن تفاعل انتقال السلسلة النامية أخذ بروتون من مجموعة الألكيل المرتبطة بحلقة الايبوكسيد يصاحبها وبسرعة انفتاح حلقة الايبوكسيد وتكوين الايثر الأليلى كما يلى :



أنيون ايثر الأليل

ولقد وجد أن لهذه البولى ايثرات ذات الوزن الجزيئى المنخفض استخدامات عدة مثل صناعة البولى يوريثان .

### البلمرة الكاتايونية للايثرات الحلقية

#### Cationic polymerization of cyclic ethers

يمكن بلمرة الايبوكسيدات كاتايونيا باستخدام عدد من العوامل المساعدة ، تجرى عملية البلمرة من خلال تكوين ايون الاوكسونيوم Oxonium ion الذى يكون بمثابة المركز الفعال ولتوليد أيون الاوكسونيوم يستخدم عددا من العوامل المساعدة أهمها:

#### أولاً : الأحماض البروتونية Protonic acids :

وتشمل الأحماض البروتونية القوية جدا مثل حامض الكبريتيك المركز، وثلاثى فلوروحامض الخليك Trifluoroacetic acid ويمكن توضيح خطوة البدء خلال تكوين أيون الاوكسونيوم فى بلمرة الفيوران المهدرج كما يأتى :

تفاعل الحامض البروتونى مع الايثر الحلقى الفيوران المهدرج ويتكون أيون الأوكسونيوم الثانوى Secondary oxonium ion :

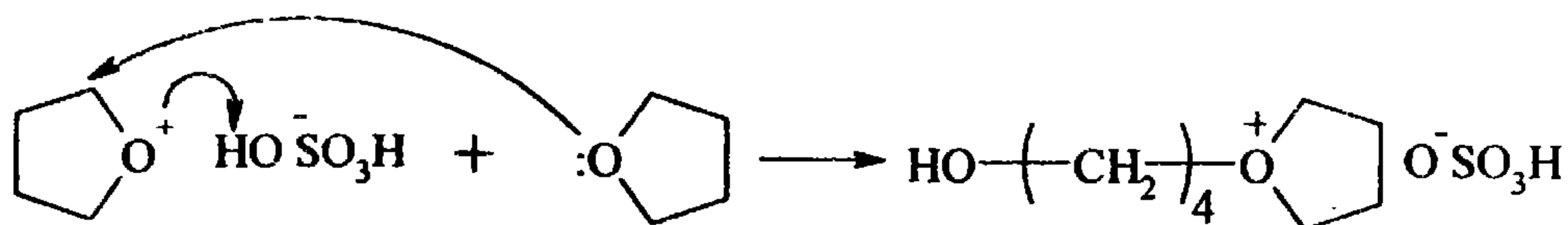


(مركز)

أيون الاوكسونيوم

ثم يرتبط أيون الاوكسونيوم الثانوى مع جزيئة أخرى من الايثر الحلقى لتكوين أيون الاوكسونيوم الثالثى tertiary oxonium ion وهذا مركز

فعال قادر على اضافة مونوميرات الاثير الحلقى الى السلسلة البوليمرية النامية .

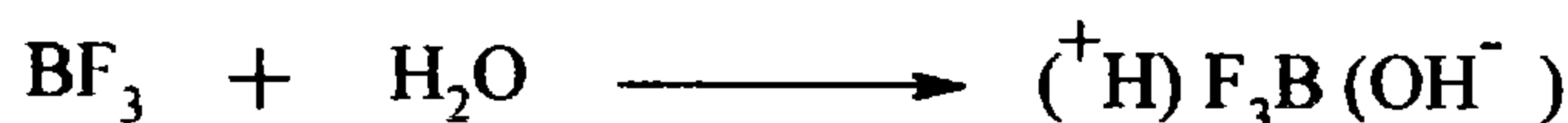


أيون الاوكزونيموم الثانوى

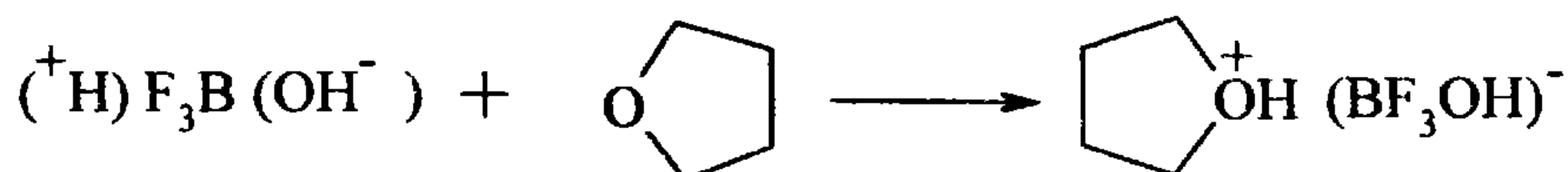
أيون الاوكسونيموم الثالثى

### ثانيا : أحماض لويس Lewis acids :

يمكن بلورة الاثيرات الحلقية كاتايونيا باستخدام أحماض لويس مثل  $\text{BF}_3$  ،  $\text{SnCl}_4$  وبوجود بعض العوامل المساعدة المشاركة مثل الماء حيث يحدث التفاعل الأول بين العامل المساعد والعامل المساعد المشارك كما يأتى:

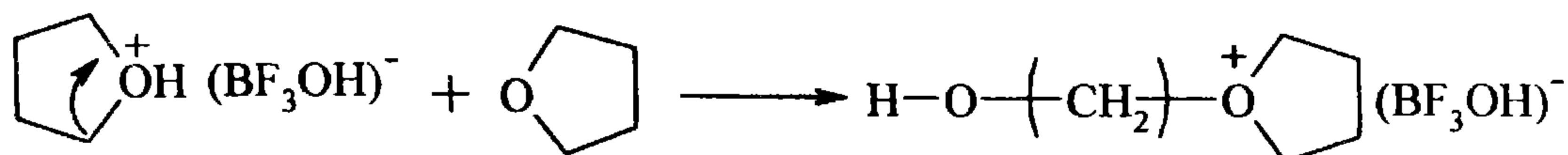


ثم يرتبط المركب المعقد الناتج مع المونومير لتكوين أيون الاوكسونيموم الثانوى :



أيون الاوكسونيموم الثانوى

وأخيرا يرتبط بجزيئة أخرى من المونومير لتكوين أيون الاوكسونيموم الثالثى :



أيون الاوكسونيموم الثالثى

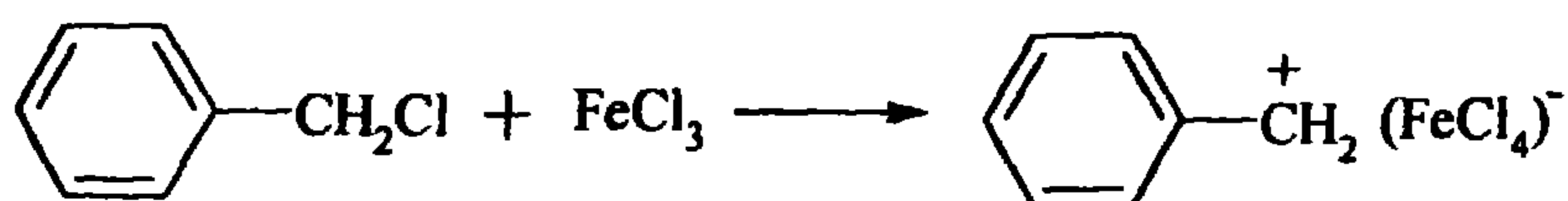
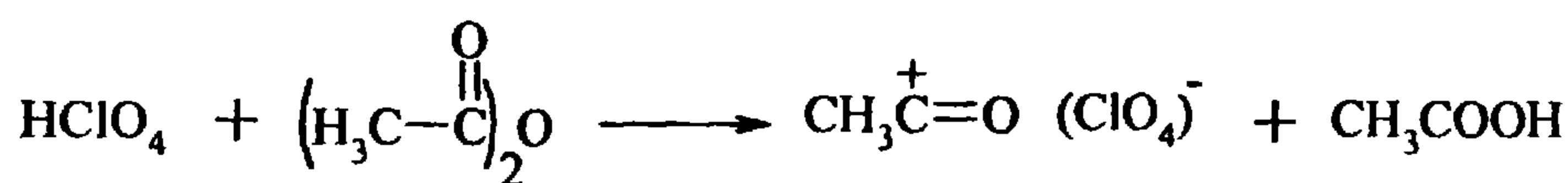
### ثالثا : المركبات العضوية الفلزية : Organometallic compounds

لقد استخدمت أعدادا من المركبات العضوية الفلزية لبلمرة الايثرات الحلقية كاتايونيا أهمها ثنائى أثيل لخارصين  $Zn(C_2H_5)_2$  وثلاثى أثيل الالومنيوم  $Al(C_2H_5)_3$  . وتستخدم هذه العوامل المساعدة بوجود كميات قليلة من الماء أو الكحول ، ويعتقد أن هذه البلمرة تتم إما من خلال تكوين أيون الاوكسونيوم الثالثى ، أو أن البلمرة تحدث بالميكانيكية التناسقية . وحسب الميكانيكية الأخيرة تحدث البلمرة من خلال تكوين نواتج وسطية ناتجة عن تفاعل الماء أو الكحول مع المركبات العضوية المعدنية ومن النواتج الوسيطة التى يعتقد تكونها هي :



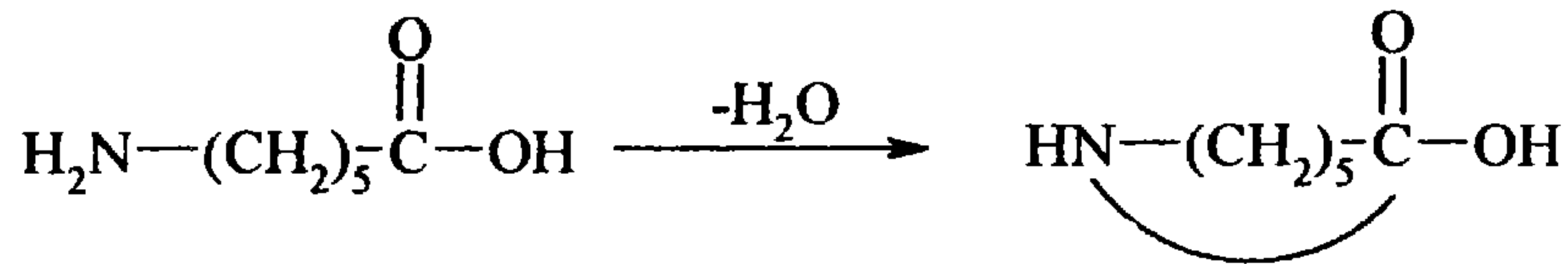
### رابعا : أيون الكربونيوم Carbonium ions :

تستخدم أيونات الكربونيوم فى بدء تفاعلات البلمرة الكاتايونية للايثرات الحلقية . وتشبه هذه الى حد كبير الأحماض البروتونية مع استبدال البروتون  $(H^+)$  بأيون الكربونيوم  $(R^+)$  وفيما يلى بعض التفاعلات التى تؤدي الى تكوين أيونات الكربونيوم :



## بلمرة الأميدات الحلقية Polymerization of cyclic amides

يمكن بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام عوامل مساعدة مختلفة كالقواعد، والعوامل المساعدة الكاتايونية وجزئيات الماء . والأميدات الحلقية المعروفة أيضا باللاكتام lactam تحضر إما بسحب جزيئية ماء من الأحماض الأمينية أو بتكاثف جزيئتي من الأحماض الأمينية وفقد جزيئتين من الماء وتكوين مركب حلقى يحتوى على دالتين للاميد كما يلي :



يعرف النوع الأول من الأميدات الحلقية باللاكتام المعروف بأهميته الصناعية. وتسمى الأميدات الرباعية الحلقة - بيتا - بروبيو - لاكتام Beta- propiolactam ، بينما الأميدات الخماسية الحلقة فتسمى جاما - بيوتير لاكتام Gamma-butyrolactam أما الأميدات السداسية الحلقة فتسمى دلتا - فاليرولاكتام Delta-valerolactam والسباعية الحلقة 6-هيكسا كابرولاكتام 6-hexa-caprolactam .

## البلمرة الأنيونية للاميدات

### Anionic polymerization of cyclic amides

يمكن بلمرة الاميدات الحلقية باستخدام بادئات أنيونية مثل القواعد القوية :

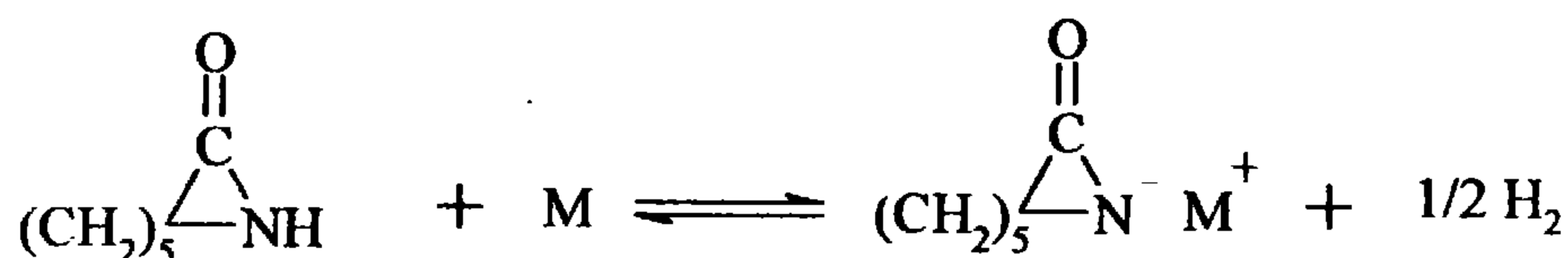
1- الفلزات القلوية

2- هيدريدات الفلزات

### 3- اميدات الفلزات

#### 4- المركبات العضوية المعدنية :

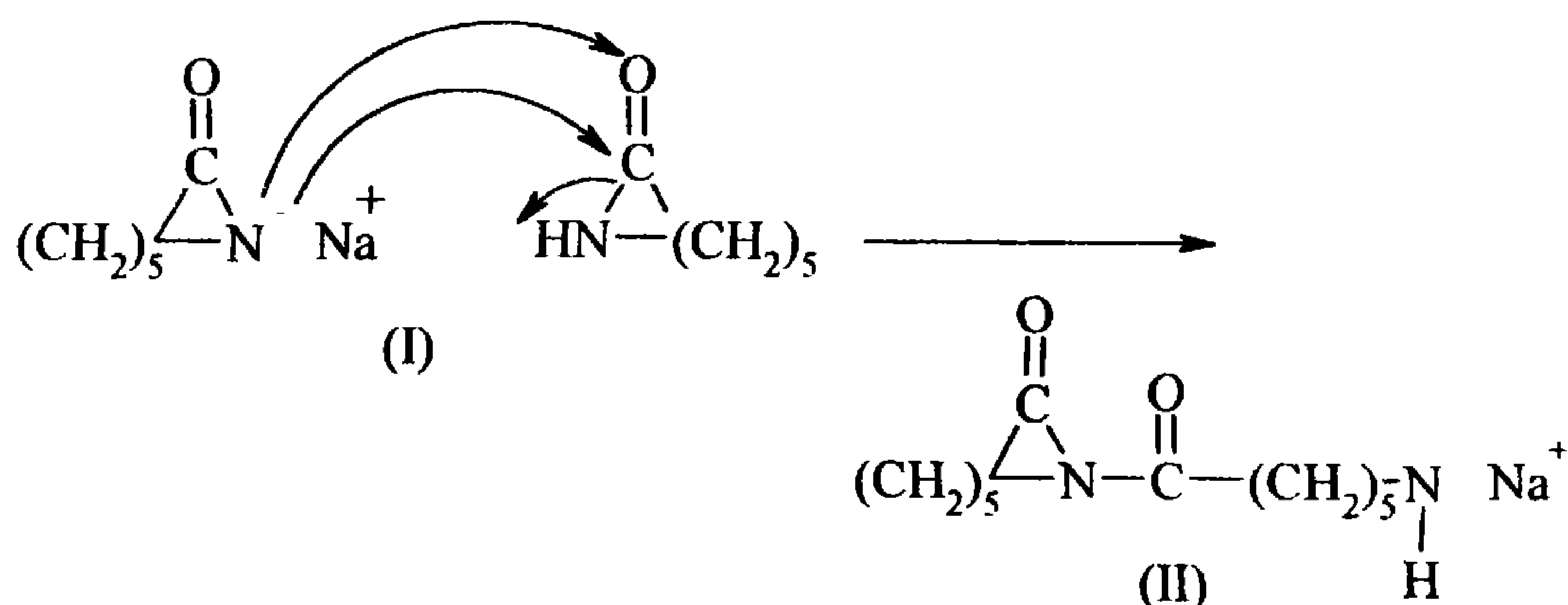
وتتضمن مرحلة البدء تكوين الانايون من اللاكتام ، ومثال ذلك بلمرة الكابرولاكتام بواسطة الفلزات أو مركباتها :



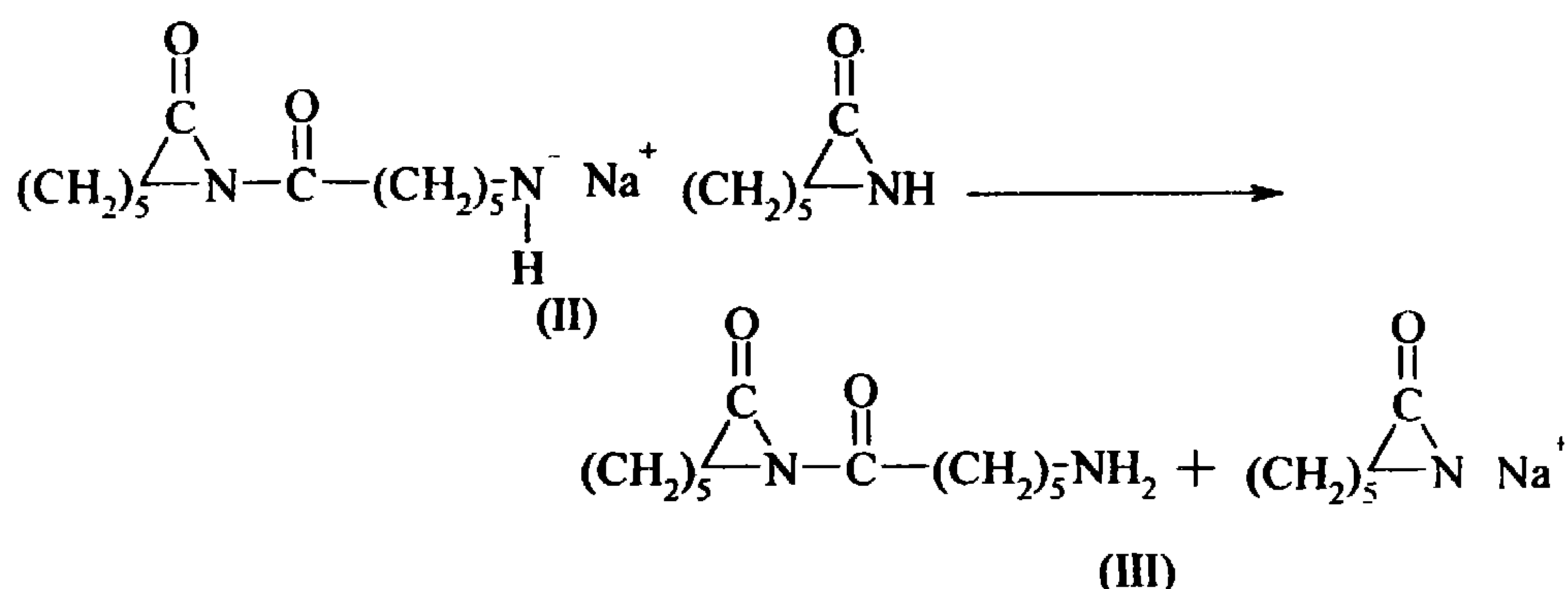
حيث M يمثل الفلز وعند استخدام مركبات الفلزات كأמיד الصوديوم :



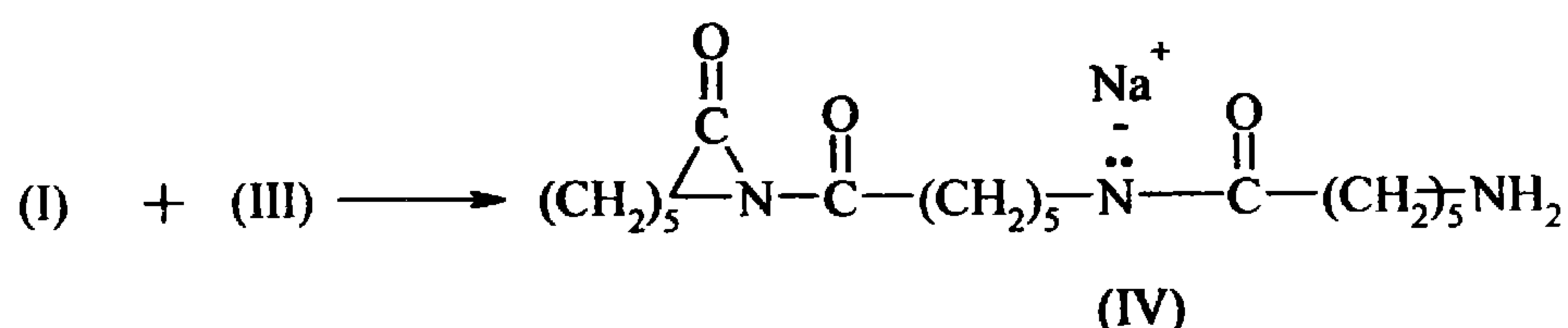
ولقد وجد إن استخدام القواعد الضعيفة لبدء التفاعل غير مفيد ، كالهيدروكسيدات والالكوكسيدات لأن ذلك يزيد تركيز الانايون المتولد في المحلول ، وهذا يؤثر على حالة الاتزان ولكن عند استخدام الاميدات فإن الامونيا الناتجة يمكن ازلتها من التفاعل بسهولة ، وبذلك يختل الإتزان وينتج التفاعل الى اليمين ، ثم يتفاعل أنايون الاكتام (I) مع جزيئة أخرى من المونومير :



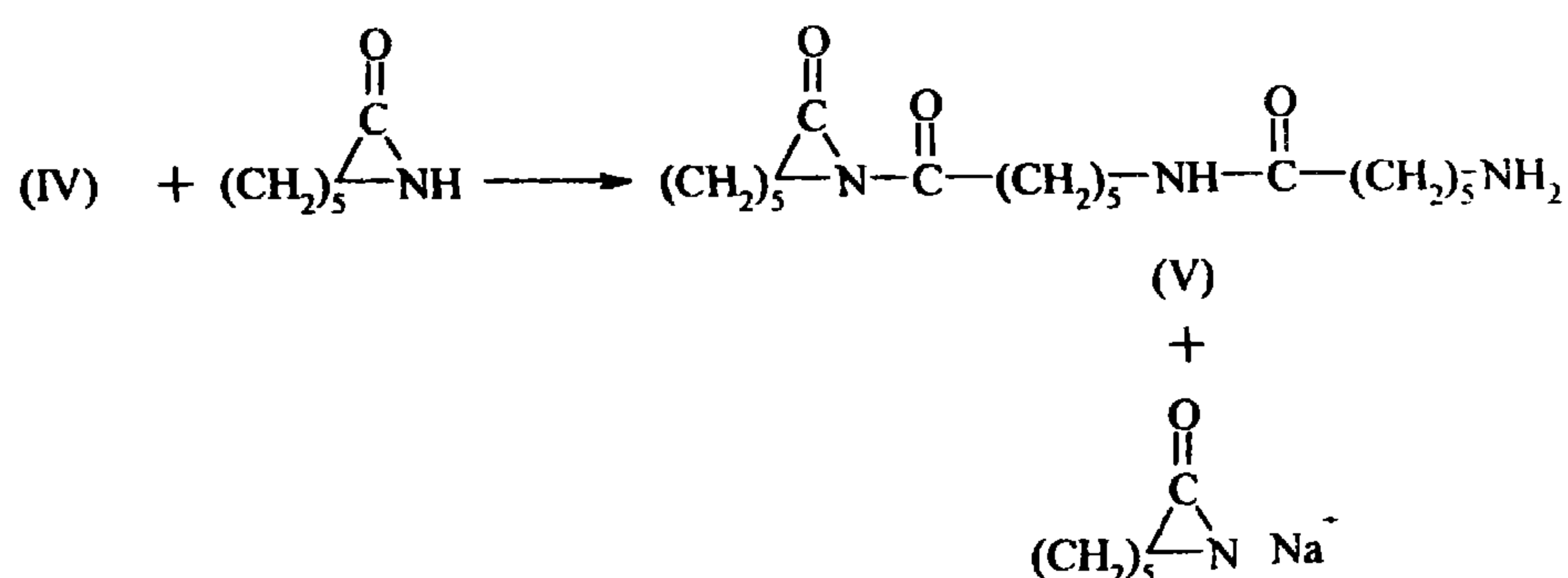
إن انايون الامين الأولى الناتج في المعادلة السابقة (II) يختلف عن أنايون الكابرولاكتام (I) فهو غير قادر على تثبيت نفسه لبعده مجموعة الكربونيل عنه ، لذلك يكون فعالا جدا ، وبإمكانه تجريد بروتون من المونومير بسرعة:



يعد المركب (III) بمثابة المركز الفعال هي هذا النوع من البلمرة ، ولقد أمكن عمليا عزل هذا المركب وتشخيصه ، ثم جرى التفاعل بين المركب (III) انايون الكابرولاكتام (I) :



يجرد الانايون (IV) بروتون من جزيئة أخرى من المونومير الحلقى وتكون هذه الخطوة سريعة جدا :





## البلمرة الكاتايونية للاميدات الحلقية :

تتبلر الاميدات الحلقية كاتايونيا باستخدام بعض العوامل المساعدة وأهمها ما يأتي:

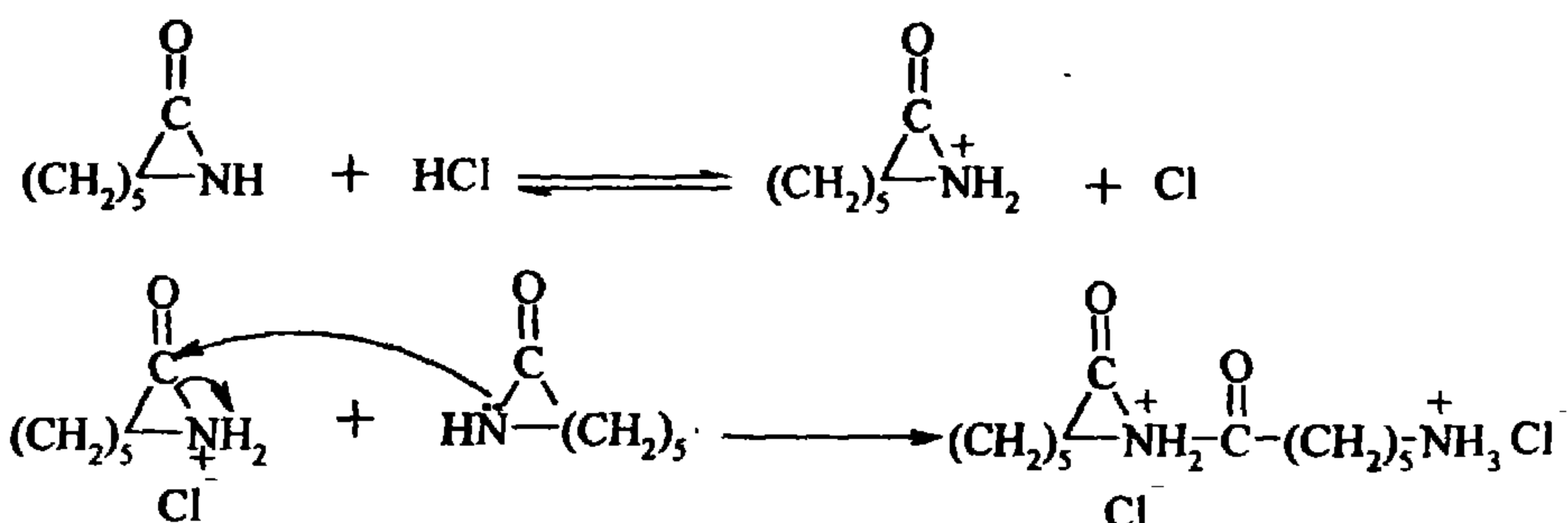
### أولا : البلمرة الكاتايونية بواسطة الأحماض البروتونية :

#### Cationic polymerization by protionic acids

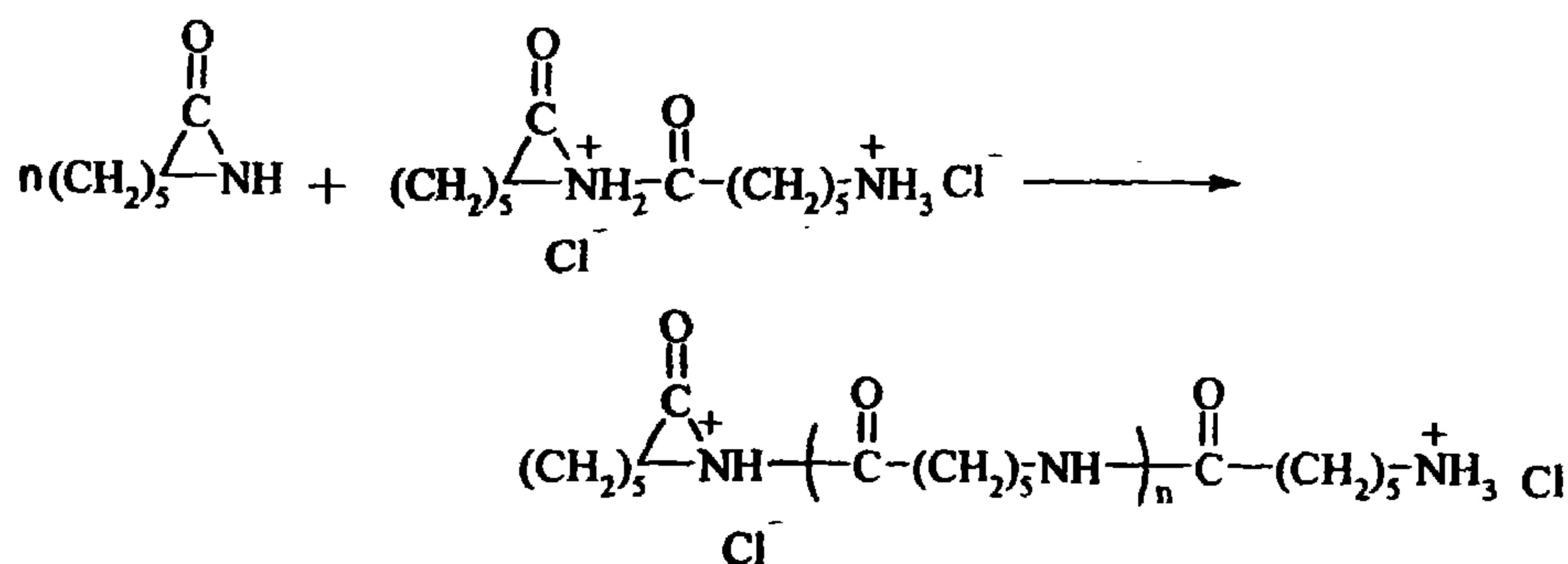
تستخدم العديد من الأحماض البروتونية لهذا الغرض مثل:

- 1- حامض الفوسفوريك
- 2- حامض الهيدروكلوريك
- 3- حامض الهيدروبروميك
- 4- بعض الأحماض الكربوكسيلية

وتتم مرحلة البدء باستخدام هذه العوامل المساعدة كما يلي :



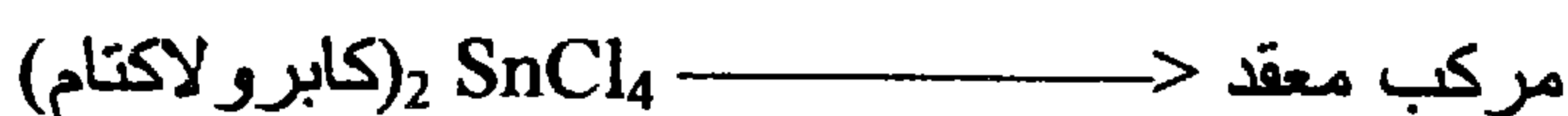
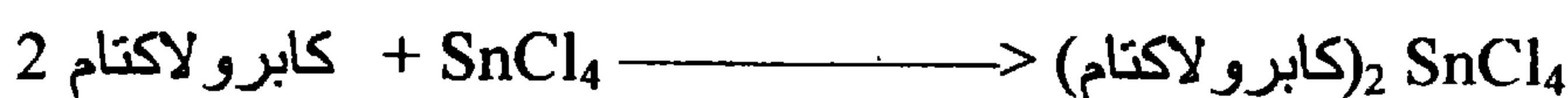
أما مرحلة التكاثر فتتم بالشكل التالي :



تعتمد كفاءة الحامض كبادئ في هذا النوع من البلمرة بالدرجة الأولى على قوة حامضيته Acidity ، لأن كلا من مرحلة البدء والتكاثر تتضمن هجوم نيوكلوفيلي Nucleophilic من ذرة نتروجين المونومير على مجموعة الكربونيل في اللاكتام .

### ثانيا : البلمرة الكاتايونية باستخدام أحماض لويس :

لقد استخدمت بعض أحماض لويس Lewis acid في بلمرة اللاكتام ، وأهمها استعمالا هو كلوريد القصدير  $\text{SnCl}_4$  ، حيث ترتبط جزيئتان من المونومير مع كلوريد القصدير .

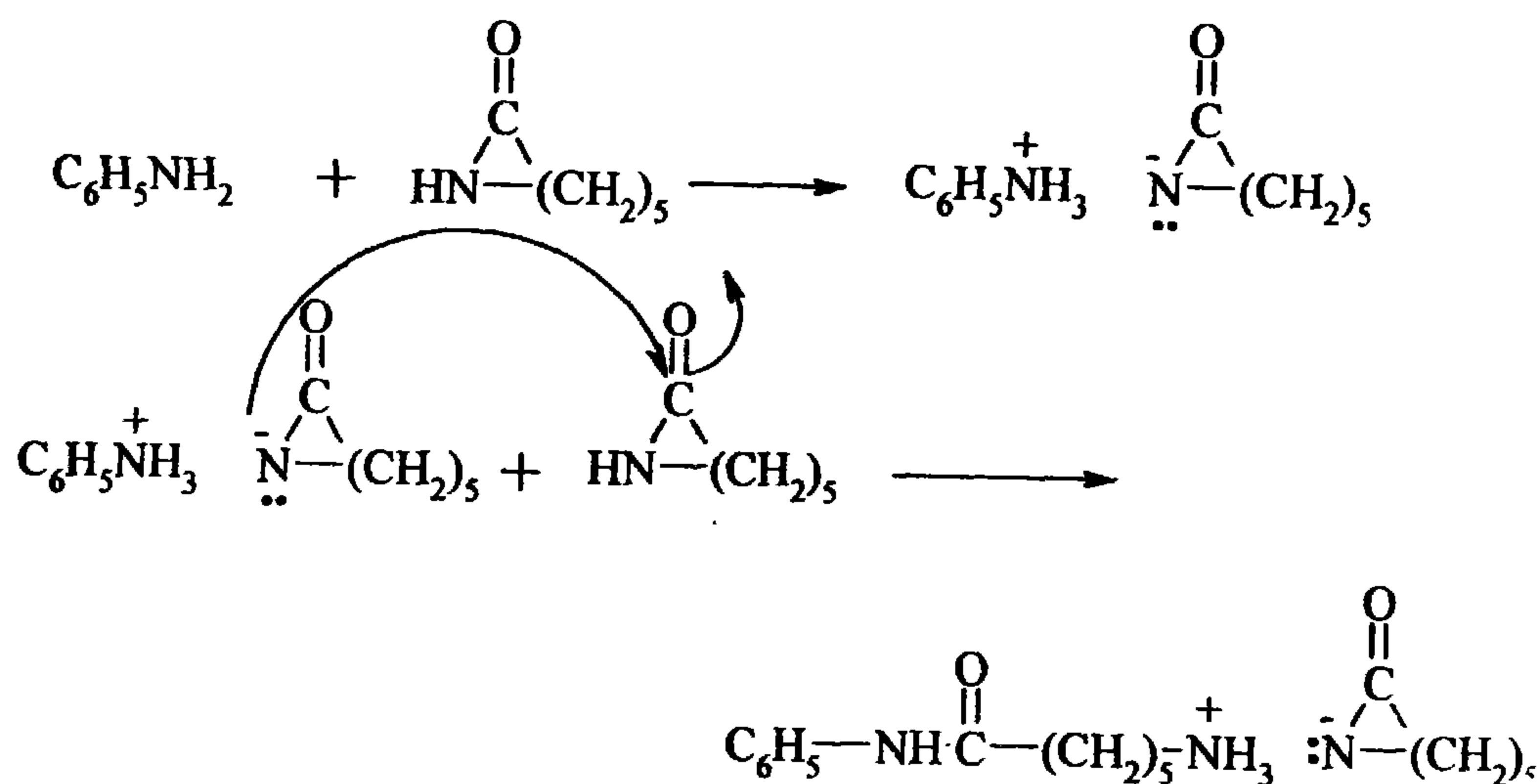


وتم التعرف على المركب المعقد الناتج بواسطة تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared ووجد أنه يفقد جزيئة كلوريد الهيدروجين ولتكوين مركب معقد آخر يسلك كمركز فعال في هذا النوع من البلمرة .

### ثالثا : البلمرة الكاتايونية للاكتام بواسطة الأمينات

#### Cationic polymerization of lactams by amines

تستخدم بعض الأمينات لبلمرة الكابرولاكتام مثل الانلين aniline أو أمين البنزيل benzyl amine ، وتتضمن مرحلة البدء في هذا النوع من البلمرة الكاتايونية تكوين ملح الامونيوم ammonium salt من جراء تفاعل الأمين مع الاكتام كما يلي :

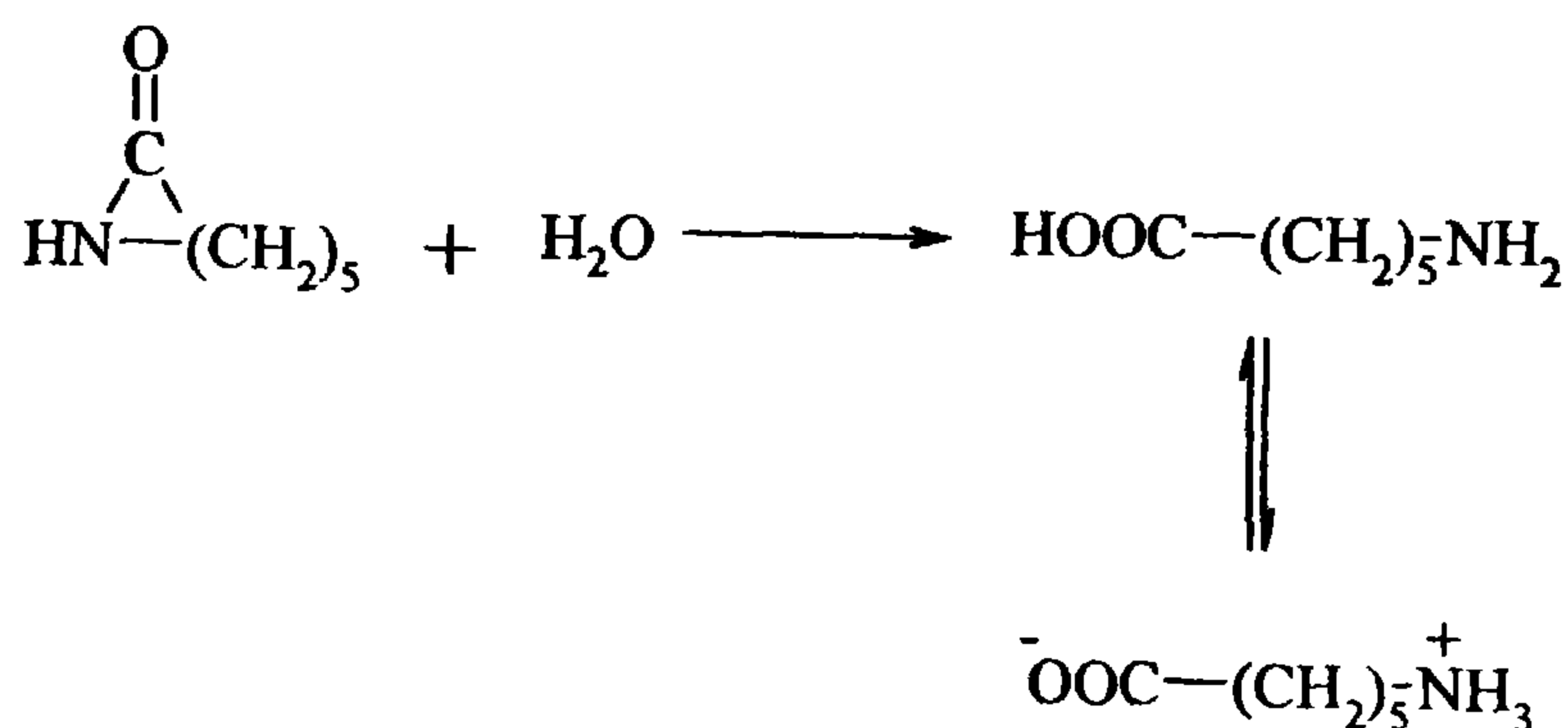


وهكذا يتوالى اضافة المونوميرات الى السلسلة البوليمرية النامية :

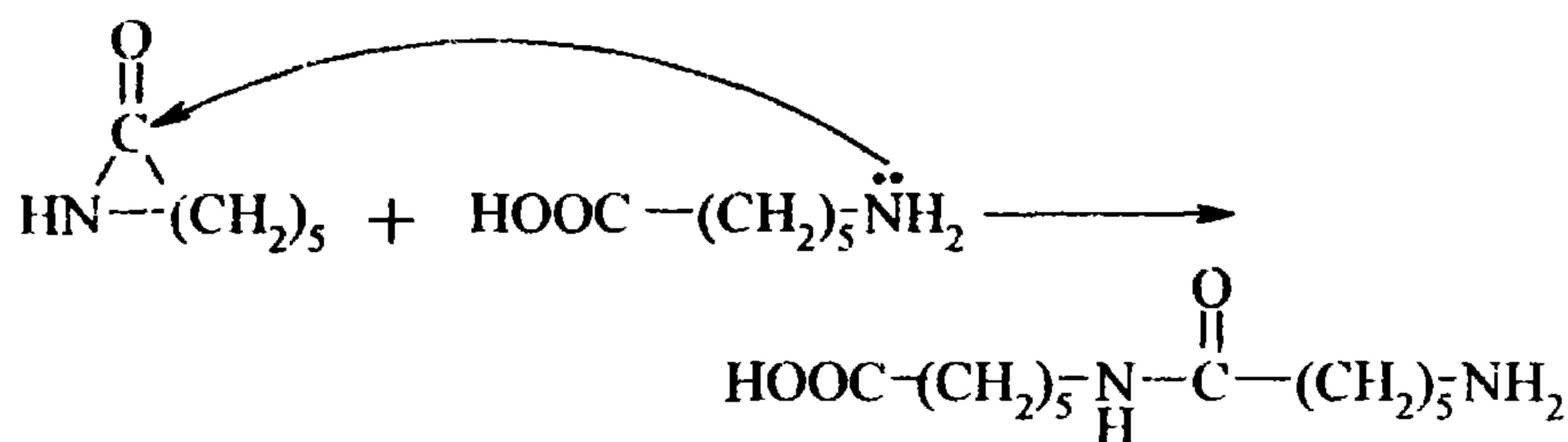
### بلمرة الاميدات الحلقية باستخدام الماء كحافز

#### Polymerization of cyclic amide by water analysis

إن بلمرة الكابرولاكتام باستخدام الماء كحافز من الطرق الصناعية الهامة ويتضمن التفاعل التحلل المائي Hydrolysis للاكتام وتكوين الحامض الاميني :



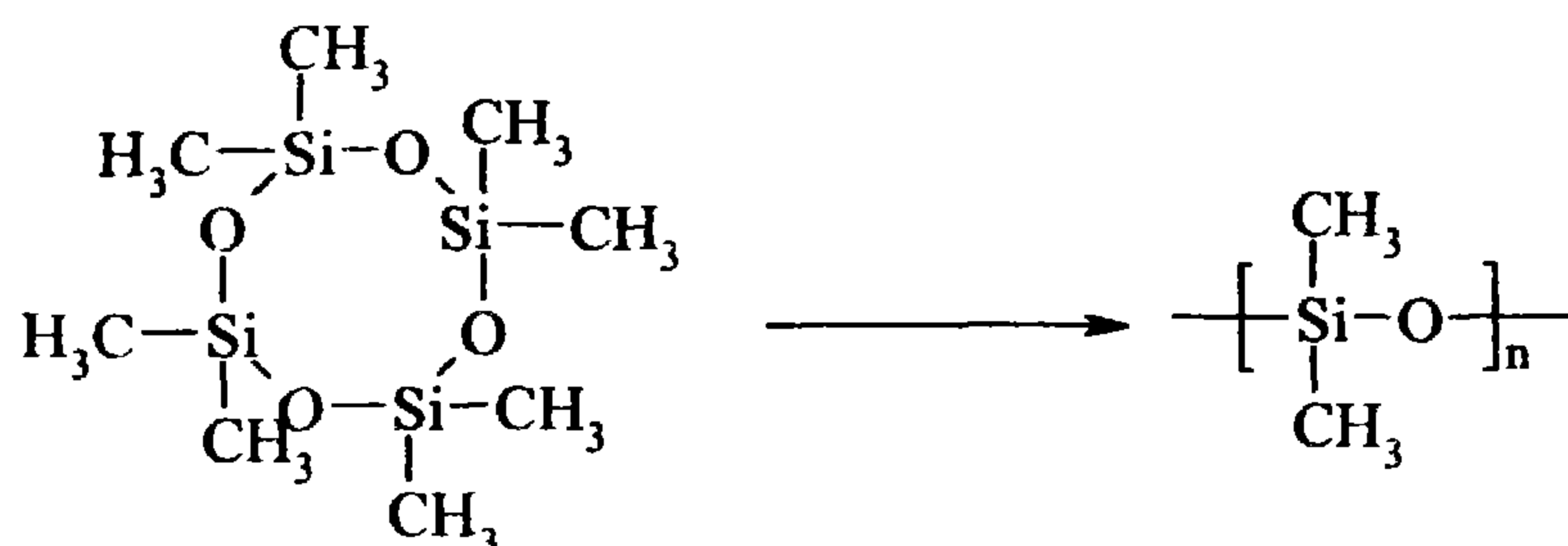
ثم يلي ذلك تفاعل الحامض الاميني مع الكابرولاكتام :



وهكذا يتوالى اضافة المونومير الى الحامض الأميني الذى يكون بمثابة مركز فعال .

### بلمرة السايلوكونات الحلقية Polymerization of cyclosiloxanes

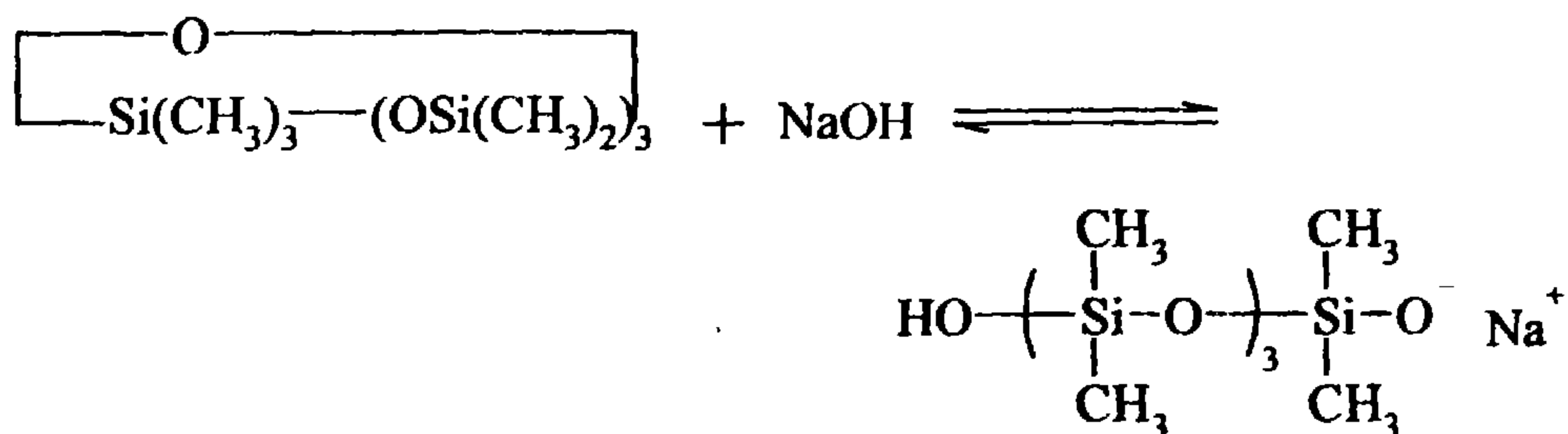
وتحضر من السايلوكونات الحلقية بواسطة البلمرة الانايونية أو الكاتايونية ولعل أهم من هذه المونوميرات الحلقية تجاريا هو اوكتامثيل سايكلو تتراسايلوكان Octamethylcyclotetrasiloxane



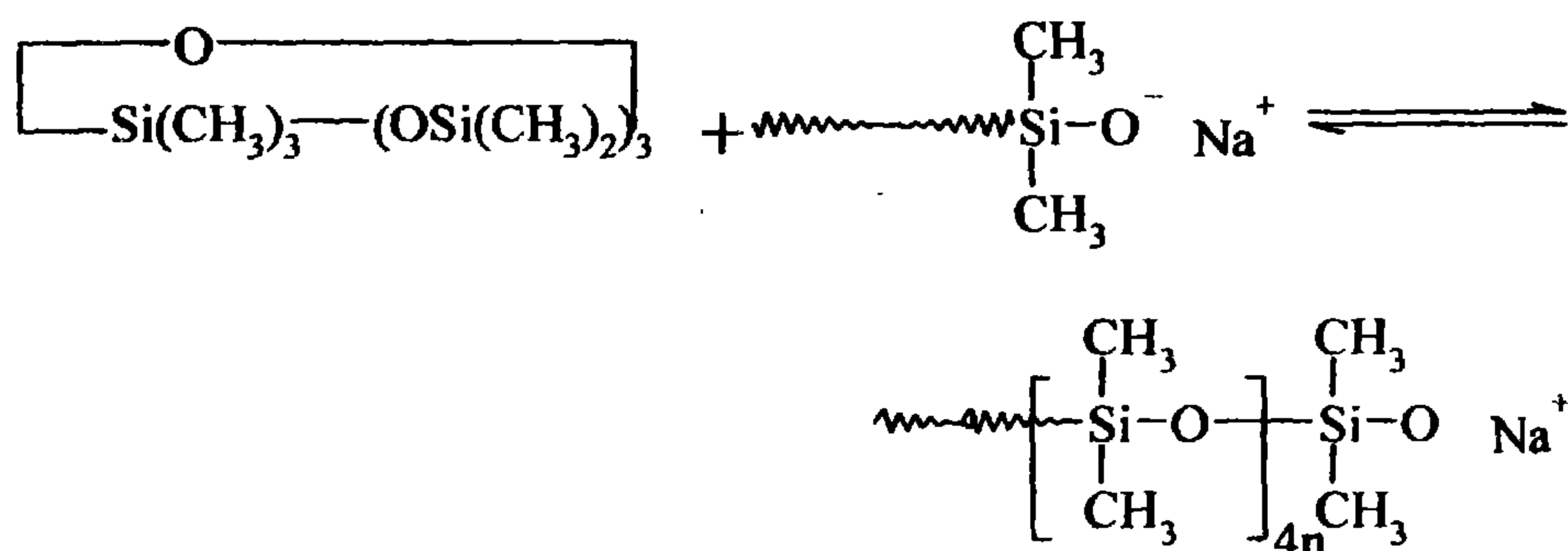
### (أ) البلمرة الانايونية للسايلوكونات الحلقية

#### Anionic polymerization of cyclic siloxanes

يمكن بلمرة السايلوكونات الحلقية انايونيا باستخدام عدد من العوامل الحفازة مثل اكسيدات الفلزات القلوية وهيدروكسيداتها وبعض المركبات الأخرى مثل  $(\text{CH}_3)_2\text{SiOK}$  أو القواعد .  
وتتضمن مرحلة البدء التفاعل كما يلى :



أما مرحلة التكاثر فتكون كما يلي :

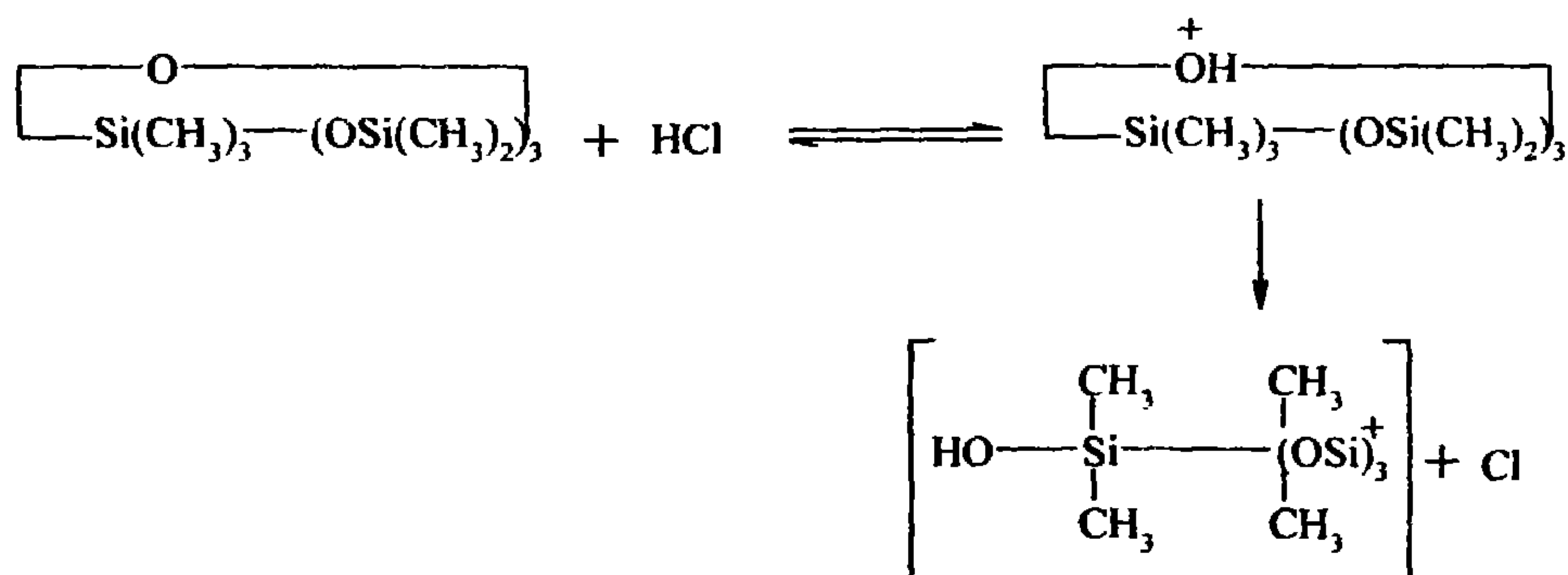


وكلا التفاعلين هما من التفاعلات الباعثة عن النواة Neocleophilic

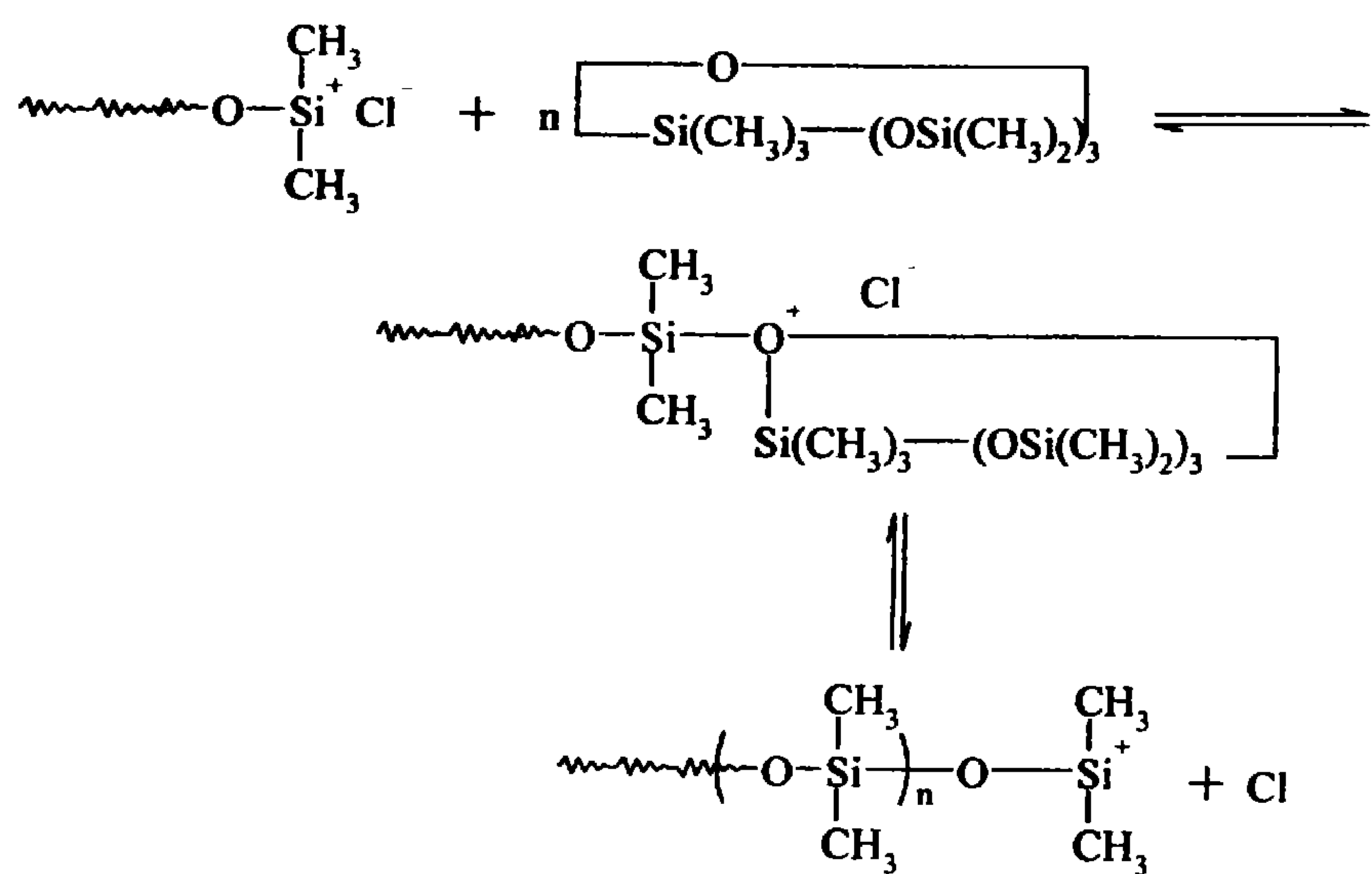
(ب) البلمرة الكاتايونية للساييلوكسانات الحلقية :

### Cationic polymerization of cyclic siloxanes

تجرى البلمرة الكاتايونية للساييلوكسانات الحلقية عادة باستخدام الأحماض البروتونية protonic acids أحماض لويس كعوامل حفازة وتجرى مرحلة البدء والتكاثر كما يلي:



# مرحلة التكاثر



## الأسئلة

1. لاحظ كل من المونوميرات والعوامل الحفازة التالية :

المونومير	العوامل الحفازة للبلمرة
أوكسيد البروبلين	Propylene oxide
كابرولاكتام	$\epsilon$ -Caprolactam
بيوتيرولاكتام	Butyrolactam
اثيلين ثيمين	Ethyleneimine
كبريتيد البروبلين	Propylene
ثلاثي أوكسان	Trioxane
أوكزاسايكلوبيوتان	Oxacyclobutane
	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li
	BF <sub>3</sub>
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
	H <sub>2</sub> O

أ. أى من العوامل الحفازة تعتقد أنها ملائمة لبلمرة كل مونومير من المونوميرات السابقة وأى من العوامل الحفازة تحتاج الى وجود عوامل حفازة مشاركة .

ب. بين التفاعلات المتضمنة الخطوات الثلاث لبلمرة كل مونومير باستخدام جميع العوامل الحفازة المناسبة واكتب المعادلات اللازمة .

2. ناقش تأثير حجم الحلقة على قابليتها للبلمرة عن طريق الفتح .

3. يتكون بوليمر ذو وزن جزيئى منخفض عند بلمرة أوكسيد البروبلين انايونيا ناقش ذلك ووضح التفاعلات التى تدعم تفسيرك .

4. وضح تأثير المنشطات Activator على البلمرة الكاتايونية للايثرات الحلقية .

5. وضح تأثير كلوريد الاسيتيل والمونومير المنشط على البلمرة الانايونية للاكتام .





الباب العاشر

**البلزمة المشتركة**



## الباب العاشر

### البلمرة المشتركة Copolymerization

البلمرة المشتركة Copolymerization هي حالات البلمرة التي تتضمن وجود واشتراك أكثر من نوع واحد من المونومير في عملية البلمرة و نتيجة البلمرة تدخل في سلسلة البوليمر أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية Structure unit . لهذا يسمى البوليمر الذي يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبوليمر المتجانس Homopolymer .

بينما في حالة تعداد أنواع الوحدات التركيبية في السلسلة فيسمى البوليمر عندئذ بالبوليمر المشترك أو الكوبوليمر . إن الكيفية التي ترتبط بها هذه الوحدات التركيبية المختلفة هي التي تحدد نوع الكوبوليمر ويكون لها تأثيرا كبيرا على خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية . وتمتاز الكوبوليمرات الصناعية بميزات تطبيقية جيدة إذ بواسطة البلمرة المشتركة يمكن جمع العديد من المزايا والخصائص الجيدة في بوليمر واحد وبواسطة البلمرة المشتركة تتحسن الكثير من المساوئ الموجودة في بعض البوليمرات المتجانسة سواء كانت بوليمرات طبيعية أو صناعية .

ويمكن تحضير عدد غير محدود من البوليمرات من نفس المونوميرات وذلك بتغير نسبة المونوميرات المستخدمة . ولغرض توضيح أهمية البوليمرات المشتركة نأخذ مثالا صناعيا مهما وهو مطاط - Acrylonitrile - Butadiene copolymer (ABS) المكون من ثلاث مونوميرات هي الستايرين والبيوتادايين والاكريلونائتريل .

فإذا لاحظنا صفات البولى العضوية المختلفة او الدهون والزيوت .  
 فصفات البولى سنأيرين هذه تحدد من استخداماتها الصناعية . لكن البلمرة  
 المشتركة للستايرين مع مونوميرات اخرى ، مثل البيوتادايين لتكوين مطاط  
 (SBR) أو عند اشتراكه فى البلمرة مع البيوتادايين والاكريلونتريل لتكوين  
 مطاط ABS ، فإنه يعطى كوبوليمرات عظيمة الأهمية صناعيا .

### أنواع الكوبوليمرات Types of copolymers

#### أولا : الكوبوليمرات العشوائية Random copolymers

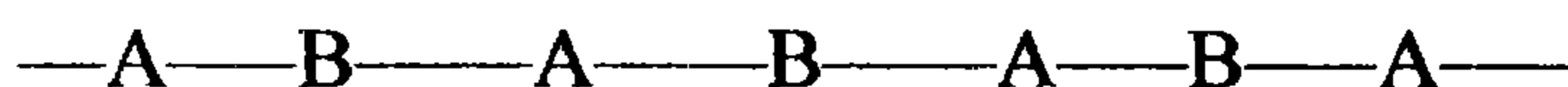
تكون الوحدات التركيبية المختلفة فى هذه الكوبوليمرات متوزعة بشكل  
 اعتباطى أو عشوائى Randomly فى السلاسل البوليمرية . لو مثلنا الوحدات  
 التركيبية المتكون منها الكوبوليمر بـ A- و B- فيمكن تمثيل تركيب  
 الكوبوليمر العشوائى بالشكل الآتى :



إن صفات الكوبوليمرات العشوائية تكون عادة وسطا بين صفات  
 البوليمرين المتجانسين المتكونين من بلمرة A- وبلمرة B- لوحدهما على  
 التوالى .

#### ثانيا : الكوبوليمرات المتناوبة Alternative copolymers

تتناوب فى هذه الكوبوليمرات الوحدات التركيبية المختلفة فى الترتيب  
 فى السلاسل البوليمرية وتختلف هذه الكوبوليمرات عن البوليمرات المتجانسة  
 المناظرة من حيث درجة انتقالها الزجاجية وقابليتها للتبلور ولهذه  
 الكوبوليمرات التركيب الآتى :



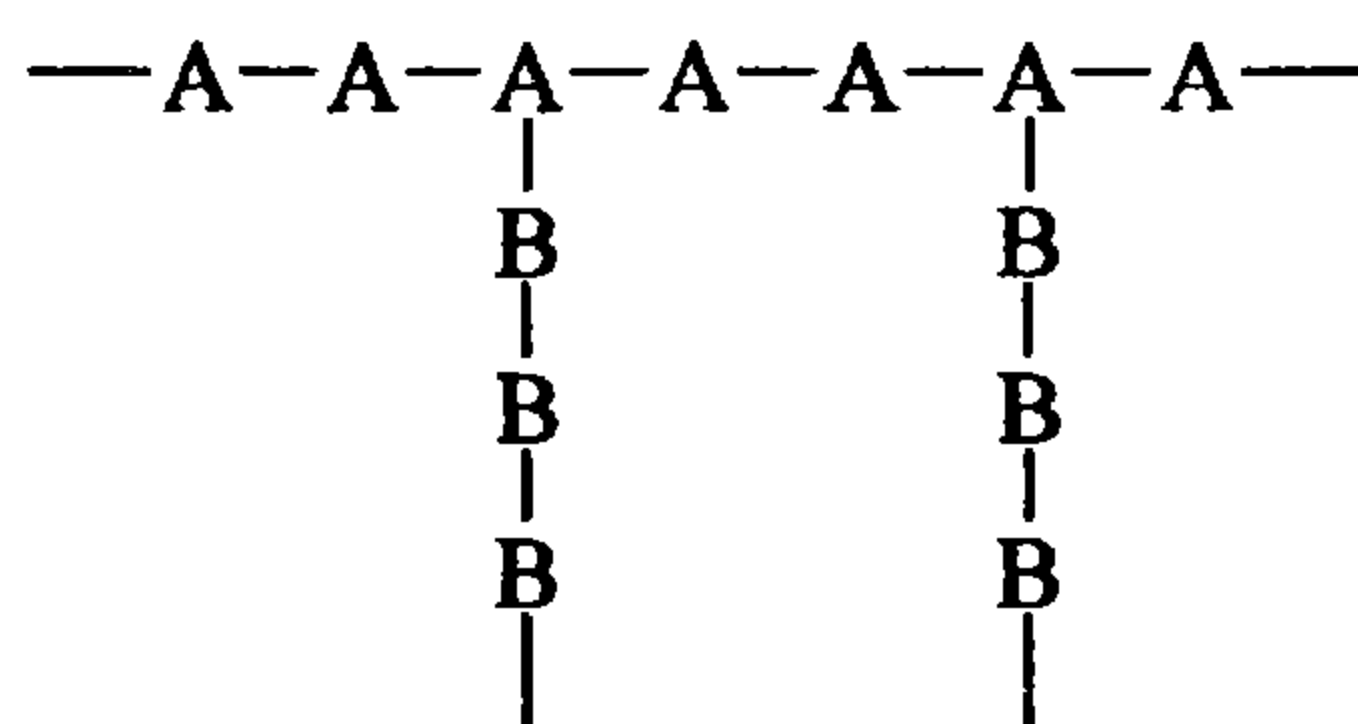
### ثالثا : الكوبوليمر الكتلية Block copolymer

تكون الوحدات التركيبية في هذه الكوبوليمرات مترافقة في كتل (Blocks) والكتل مرتبطة بعضها البعض الآخر ويقصد بالكتل (Block) مجموعة من الوحدات المتكررة المتجانسة التي تتكرر في السلسلة البوليمرية بالتناوب مع بلوك آخر من الوحدات المتكررة للمونومير الثاني كما يلي :



### رابعا: الكوبوليمرات المطعمة Graft copolymer :

تتكون هذه الكوبوليمرات من سلسلة رئيسية متكونة من وحدات تركيبية متماثلة وترتبط بهذه السلاسل الرئيسية فروع جانبية متكونة من نوع آخر من الوحدات التركيبية وتمثل الكوبوليمرات المطعمة كما يأتي :



### الكوبوليمرات التكثفية : Condensation copolymers

تشبه الكوبوليمرات التكثفية البوليمرات التكثفية العادية في معظم الخصائص كالتركيب الكيميائي وميكانيكية البلمرة وحركية البلمرة وهنا لا بد من التمييز بين الكوبوليمرات التكثفية والبوليمرات التكثفية المتجانسة التي تحضر من مونوميرين ذي مجاميع فعالة فمثلا بولي (تيرفثالات الاثيلين) Polyethylene terphthalate التي تحضر من جلايكول الاثيلين وحامض الترفثاليك فالبوليمر الناتج لا يعتبر من الكوبوليمرات لأن السلسلة البوليمرية

تحتوى على نوع واحد من الوحدات التركيبية Structure unit وهى تيرفتالات الاثيلين  $[CH_2-CH_2-OCO-C_6H_4-COO]$  . أما الكوبوليمر فيتكون من نوعين أو أكثر من الوحدات التركيبية كما هو الحال مع الكوبوليمر الناتج من بلمرة جلايكول الاثيلين وجلايكول البروبيلين وحامض التيرفتاليك ، حيث هنا توجد نوعان من الوحدات التركيبية وهى :

- 1- تيرفتالات الاثيلين  $-CH_2-CH_2-OCO-C_6H_4-COO-$
- 2- تيرفتالات البروبيلين  $-CH_2-CH_2-CH_2-OCOC_6H_4COO-$  .

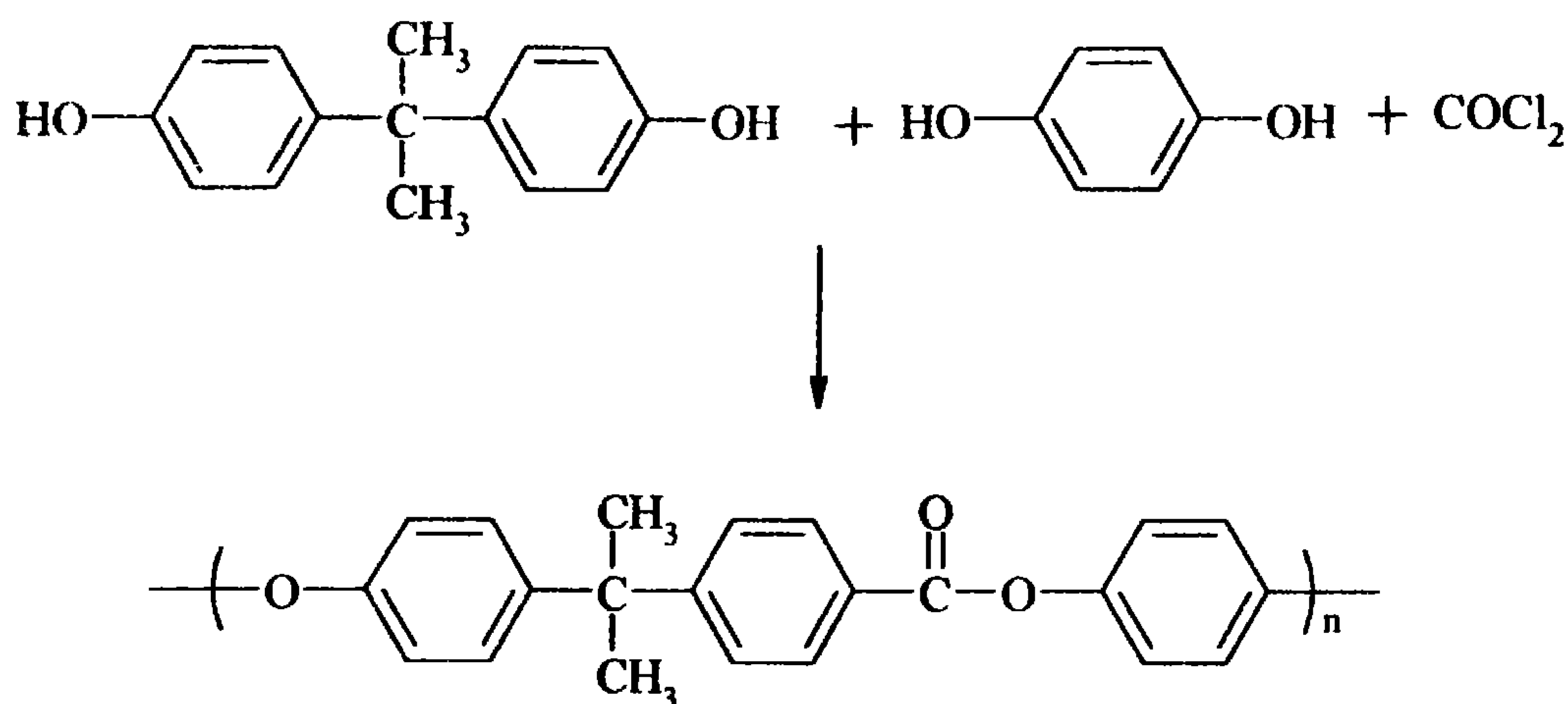
### تحضير الكوبوليمرات التكثفية

#### Preparation of condensation copolymers

هناك طرق عدة لتحضير الكوبوليمرات التكثفية . من أهم الكوبوليمرات التكثفية هى :

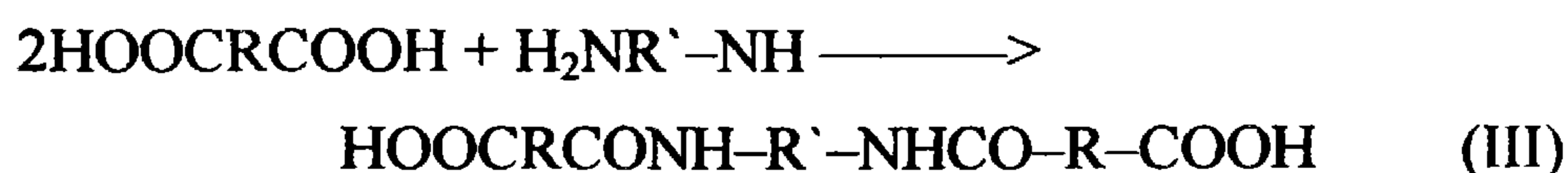
- 1- الكوبولى اميدات copolyamides
- 2- الكوبولى استرات copolyesters
- 3- الكوبولى كاربونات copolycarbonates
- 4- الكوبولى يوريثانات copolyurethanes .

ويتم تحضير الكوبوليمرات التكثفية العشوائية بان تمزج المونوميرات بعضها ببعض الآخر بنسب معينة أولا ، ثم تجرى عملية البلمرة على المزيج فمثلا عند تكثف البيس فينول -أ والهيدروكربون Hydroquinone مع الفوسجين يتكون كوبولى كاربونات عشوائية Random copolycarbonates كما يلى :

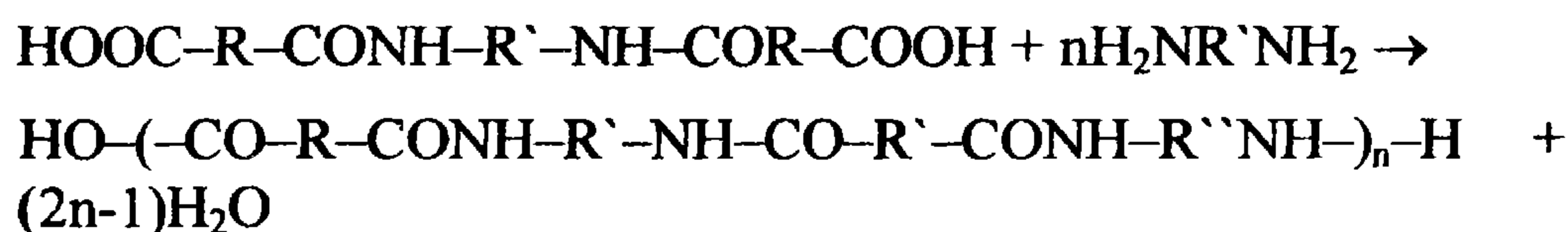


أما تحضير الكوبوليمرات التكتفية المتناوبة فيبدو صعبا من الناحية العملية فلغرض تحضير كوبوليمر متناوب Alternative copolymer مثل الكوبولي أميد copolyamide باستخدام حامض ثنائي الكربوكسيل مثل : (HOOC-R-COOH) ونوعين من الداى أمينات Diamine لهما التركيبان التاليان : الأول (I) NH<sub>2</sub>-R'-NH<sub>2</sub> والثاني (II) H<sub>2</sub>N-R''-NH<sub>2</sub> .

تجرى أولا بلمرة الحامض الثنائي الكربوكسيل مع الأمين الأول (I) بنسبة 1:2 فيتكون مركب جديد ثلاثى الجزئ (ثلاثى مير Trimer) تركيبه كما يلى:



وفى الخطوة الثانية يبلر المركب (III) مع مكافئ واحد من الأمين (II) حيث يتكون كوبوليمر ينتاوب فيه الامينان I, II فى السلسلة البوليمرية كما يلى :





وبهذه الطريقة يمكن تحضير العديد من الكوبوليمرات التكثفية المتناوبة .

أما الكوبوليمرات التكثفية الكتلية Block copolymers فيمكن تحضيرها بتحضير كل كتلة Block على حدة ، ثم تربط الكتل المختلفة من خلال المجاميع الفعالة الموجودة في نهايات السلاسل البوليمرية أو باستعمال مركبات أخرى قادرة على ربط هذه الكتل البوليمرية بعضها ببعض الآخر .

### بعض استخدامات الكوبوليمرات التكثفية

#### Applications of condensation copolymers

تستعمل البلمرة المشتركة لتغير العديد من صفات البوليمرات مثل درجة الانصهار البلورية  $(T_m)$  Crystalline melting point ودرجة الانتقال الزجاجية  $(T_g)$  ، والمرونة Elasticity ، فبشكل عام تؤدي البلمرة المشتركة الى انخفاض قابلية البلورة وانخفاض درجة الانتقال الزجاجي  $(T_g)$  ودرجة الانصهار  $(T_m)$  ولكنها تزيد من الخصائص المطاطية في البوليمر كزيادة قابلية الكوبوليمر على الاستطالة .

#### كوبوليمرات الاضافة Addition copolymers

تعد الكوبوليمرات ذات النمو المتسلسل (كوبوليمرات الاضافة) مهمة وخاصة في صناعة المطاط المحسن كالمطاط المقاوم للدهون والزيوت المعروف بمطاط (ABS) ، ومطاط SBR ومطاط الاثيلين بروبيلين (كوبوليمر الاثيلين بروبيلين).

تقسم كوبوليمرات الاضافة الى ثلاثة أقسام وذلك نسبة الى الاختلاف في طريقة تحضيرها وهي :

1- البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة Free radical copolymerization

2- البلمرة المشتركة الكاتايونية Cationic copolymerization

3- البلمرة المشتركة الانايونية Anionic copolymerization

### تركيب كوبوليمرات الاضافة

### Composition of addition copolymers

يعتمد تركيب الكوبوليمر على نسبة المونوميرات المختلفة المستخدمة في البلمرة وعلى مدى فعاليتها . ففي حالة وجود نوعان من المونوميرات او أكثر فإن كل مونومير في البلمرة المشتركة يسلك سلوكا يختلف عن بلمرته المتجانسة Homopolymerization فبعض المونوميرات تزداد فعاليتها في البلمرة المشتركة وبعضها تقل فعاليتها والأكثر من هذا فإن بعض المونوميرات لا تتبلر بوحدها إطلاقا غير انها في البلمرة المشتركة تتبلر بشدة ومن الأمثلة على ذلك :

1- حامض المالك اللامائي Maleic anhydride

2- الستيلبين Stilbene

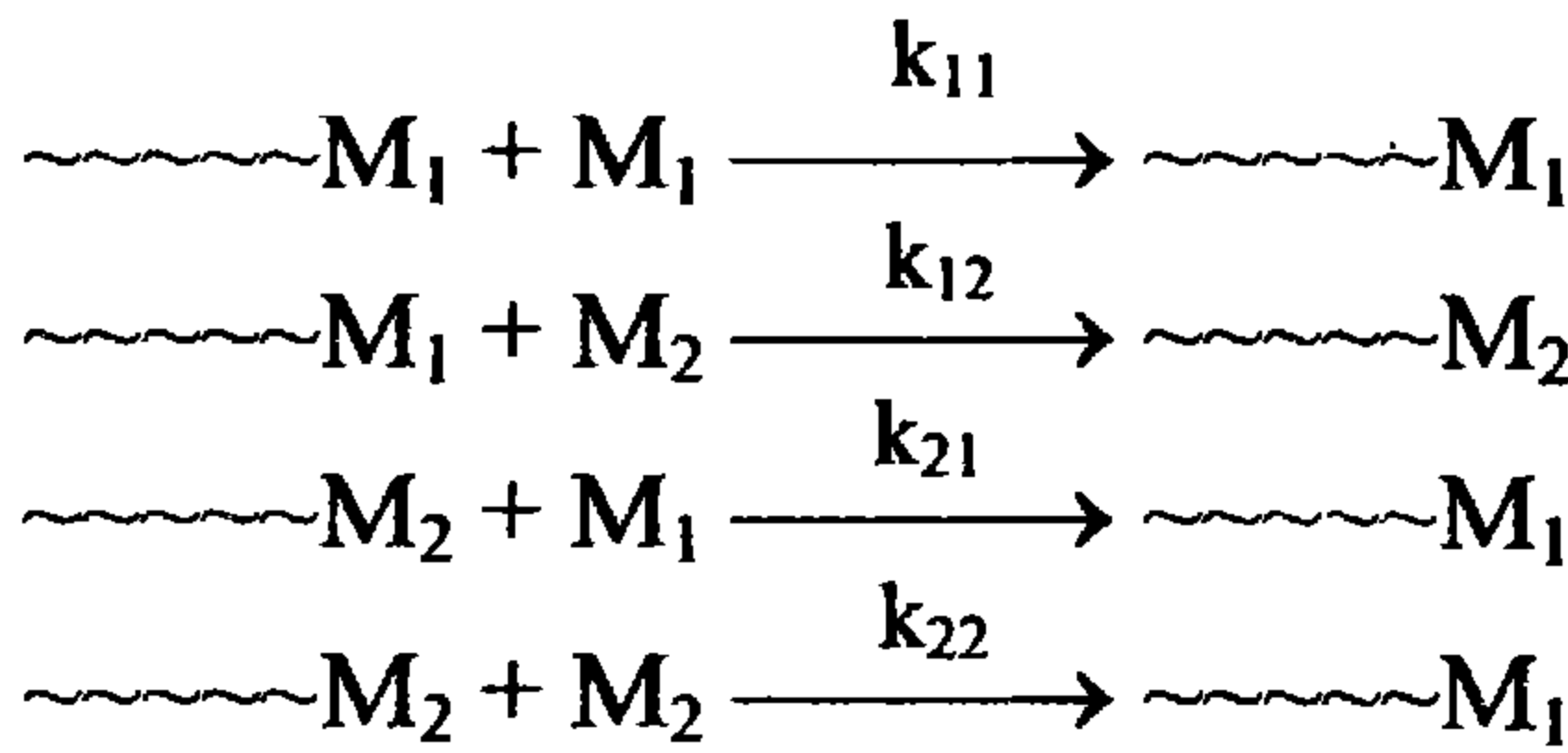
3- استرات حامض الفيوماريك Fumaric acid ester

وعلى هذا الأساس لا يمكن التنبؤ عن تركيب الكوبوليمر من سرعة البلمرة المتجانسة لكل مونومير وكميته المستخدمة . وقد وضعت العديد من

الدراسات حول كيفية تعيين وكميته الكوبوليمر ودراسة العوامل المختلفة التي تؤثر على تركيبه .

عند فحص البلمرة المشتركة لمونوميرين  $M_1$ ,  $M_2$  وبغض النظر عما إذا كانت البلمرة أيونية أو بواسطة الجذور الحرة ، لأنها متشابهة في الهيكل العام ، فيتوقع وجود نوعين من المراكز الفعالة Active center في الكوبوليمر المتكون أحدهما ينتهي بالمونومير  $M_1$  وليكن  $\sim M_1$  والآخر ينتهي بالمونومير  $M_2$  وليكن  $\sim M_2$  .

وإذا اعتبرنا ان فعالية المراكز الفعالة هذه تعتمد فقط على الوحدة النهائية في السلسلة البوليمرية النامية فعلى هذا الأساس يتوقع وجود أربعة أنواع من التفاعلات التكاثرية وهي :



حيث أن  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{22}$  تمثل ثوابت سرعة التفاعلات السابقة . نجد من التفاعلات هذه أن المونومير  $M_1$  يستهلك الأول والثالث أما المونومير  $M_2$  فيستهلك في التفاعلين الثاني والرابع ، كما أن سرعة اختفاء المونومير تمثل سرعة دخوله في تركيب الكوبوليمر كما يلي :

$$-\frac{dM_1}{dt} = k_{11}[\sim M_1][M_1] + k_{21}[\sim M_2][M_1]$$

$$-\frac{dM_2}{dt} = k_{12}[\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim M_2][M_2]$$

وبقسمة هاتين المعادلتين نحصل على النسبة التي يدخل بها المونومير في تركيب الكوبوليمر أي أنها تعبر عن تركيب الكوبوليمر :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11}[\sim M_1][M_1] + k_{21}[\sim M_2][M_1]}{k_{12}[\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim M_2][M_2]}$$

ويمكن اختصار تراكيز المراكز الفعالة  $[\sim M_1]$ ,  $[\sim M_2]$  التي لا يمكن تعيينها عمليا إذا اعتبرنا التفاعل عند نقطة الاتزان التي تحصل في النظام فيصبح عندها تركيز  $[\sim M_1]$  و  $[\sim M_2]$  متساويين أي كما يلي :

$$k_{21}[\sim M_2][M_1] = k_{12}[\sim M_1][M_2]$$

$$[\sim M_1] = \frac{k_{11}[\sim M_2][M_1]}{k_{12}[M_2]}$$

وبالتعويض عن قيمة  $\sim M_1$  نحصل على :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[\sim M_2][M_1]^2}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[\sim M_2][M_1]}{k_{12}[\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim M_2][M_2]}$$

وبقسمة بسط ومقام المعادلة على  $k_{21}[\sim M_2][M_2]$  وبالتعويض عن

$$\text{قيمة: } r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ و } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad \text{نحصل على :}$$

تسمى هذه المعادلة المهمة بمعادلة البلمرة المشتركة  
Copolymerization equation او معادلة تعين تركيب الكوبوليمر و هي

تمثل العلاقة بين تركيزي المونوميرين المستخدمين في البلمرة والنسب المولية لهما في تركيب الكوبوليمر .

أما  $r_1, r_2$  فيشار إليهما عادة بنسب فعالية المونوميرات Reactivity ratio حيث ان كلا منهما يمثل النسبة بين ثابت سرعة تفاعل المركز الفعال لإضافة مونومير من نفس نوعه الى ثابت سرعة التفاعل عند اضافة مونومير من النوع المخالف وتتراوح قيم  $r$  عادة بين الصفر والواحد الصحيح . فإذا كانت قيمة  $r_1$  أكثر من الواحد الصحيح فهذا يعنى أن المركز الفعال  $M_1$  يفضل إضافة مونومير من نفس نوعه  $M_1$  أى أن المونومير الأول  $M_1$  يفضل البلمرة المتجانسة .

أما اذا كانت  $r_1$  اقل من الواحد فهذا يعنى بأن المركز الفعال يفضل اضافة المونومير الآخر  $M_2$  ، أما اذا كانت  $r_1 = 0$  ، فهذا يعنى بأن المونومير  $M_1$  لا يمكن أن يتبلمر بمفرده الى بوليمر متجانس Homopolymer . وتتخلص ما تقدم حول نسب الفعالية Reactivity ratio ،  $r_1, r_2$  فيما يلى :

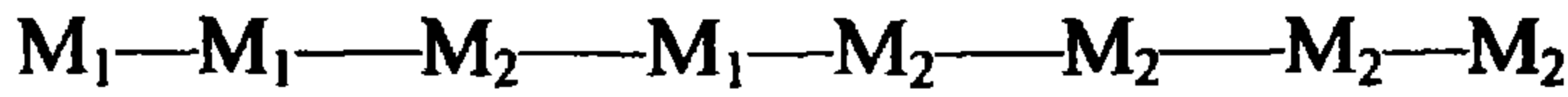
1. اذا كانت  $r_1 = \frac{1}{r_2}$  أى أن  $r_1 \times r_2 = 1$  فإن المزيج يعطى بلمرة

مشتركة مثالية ولكنها غالبا ما تعطى كوبوليمر عشوائى .

2. إذا كان  $r_1 = 0$  صفرا أو  $r_2 = 0$  صفرا فيعنى ذلك ان المونومير لا يقدر على البلمرة المتجانسة ولكنه يقدر على البلمرة المشتركة ، مثال ذلك حامض المالبيك اللامائى اذ هو يكون كوبوليمر متبادل .

3. اذا كان  $r_1$  و  $r_2$  كلا منهما أصغر من الواحد الصحيح يميل النظام الى البلمرة المشتركة المتبادلة .

4. اذا كان  $r_1 = r_2 = 1$  عند ذلك تحصل البلمرة المشتركة ، ويكون الكوبوليمر عشوائى . وهنا تكون فعالية المونوميرمين متساوية الواحدة تجاه الأخرى وكما يلى :



5. اذا كان  $r_1$  وكذلك  $r_2$  أكبر من الواحد الصحيح فذلك يؤدى اما الى مزيج من بوليمرات ذات سلاسل متجانسة ، أى أن كل مونومير يتبلر لوحده أو يؤدى الى تكوين كوبوليمر بلوكى .

6. اذا كان  $r_1$  أكبر من الواحد الصحيح بينما  $r_2$  أصغر من الواحد الصحيح :

ففى هذه الحالة يتكون الكوبوليمر من وحدات المونومير الأول  $M_1$  بالدرجة الأولى من قليل جدا من المونومير الثانى  $M_2$  أو أن الأخيرة معدومة أحيانا .

#### العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسب المواد المتفاعلة :

يمكن التعبير عن معادلة البلمرة المشتركة بدلالة الكسر المولى Mole fraction بدلا من التركيز ، فإذا افترضنا أن  $f_1$  و  $f_2$  تمثلان الكسر المولى للمونوميرين  $M_1$  و  $M_2$  فى المواد الأولية وأن  $F_1$  و  $F_2$  تمثلان الكسور المولية ل  $M_1$  و  $M_2$  فى الكوبوليمر فعندئذ تكون :

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

وبربط المعادلتين مع المعادلة الأخيرة فى تركيب كوبوليمرات الاضافة نحصل على ما يلى :

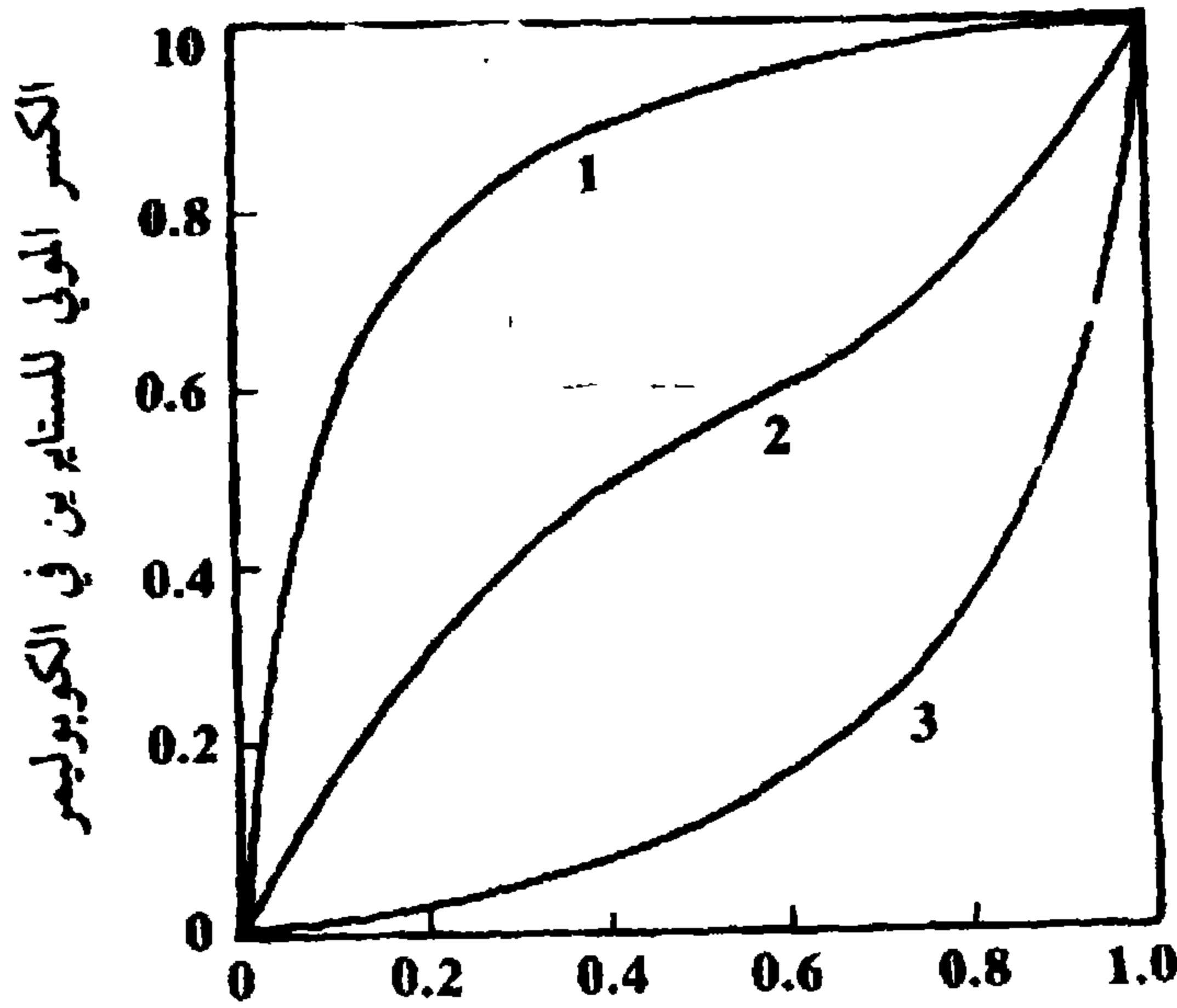
$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

وقد طبقت هذه المعادلة على عدد من أنظمة الكوبوليمرات الأيونية أو بواسطة الجذور الحرة . إن قيم  $r_1$  و  $r_2$  تختلف حسب نوع البلمرة المشتركة المستخدمة . فقد وجد أن لقيم  $r_1$  و  $r_2$  تأثير كبير على تراكيب الكوبوليمرات معتمدة على طبيعة البدء initiation ، فعند ما يكون  $M_1$  الستايرين و  $M_2$  مثيل ميثا اكريلات methyl methacrylate تكون قيمة  $r_1$  و  $r_2$  وكما يلي اعتمادا على نوع البلمرة كما يلي :

نوع البلمرة	$r_1$	$r_2$
البلمرة بواسطة الجذور الحرة	0.52	0.46
البلمرة الكاتايونية	10	0.1
البلمرة الانايونية	0.1	6

يلاحظ من الشكل التالى أن مثيل ميثا اكريلات يبدى زيادة فى الفعالية عند البلمرة المشتركة الانايونية مع الستايرين ونقصان فى الفعالية عند البلمرة المشتركة الكاتايونية ، بينما يلاحظ عكس السلوك مع الستايرين ، فعند استخدام مزيج متكافئ من الستايرين ومثيل ميثا اكريلات تكون نسبتهما فى الكوبوليمر بحدود 1:1 عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة ويكون معظم الكوبوليمر من الستايرين عند البلمرة المشتركة الكاتايونية ويكون معظمه من مثيل ميثا اكريلات عند البلمرة المشتركة الانايونية . لهذا يبدو أن فى البلمرة المشتركة الايونية شئ من التقيد لأن هنالك عددا قليلا من

المونوميرات التى يمكن ان تتبلر بالطريقة الايونية ومتكافئة فى فعاليتها ، غير أن معظم المونوميرات غير المعاقة فراغيا يمكن بلمرتها بلمرة مشتركة بواسطة الجذور الحرة لذلك تحضر الكوبوليمرات بواسطة الجذور الحرة كطريقة عامة .



الكسر المولي للستارين في مزيج المواد الأولية (  $f_1$  )

تأثير نوع البلمرة على التركيب . العلاقة بين  $F_2$  و  $F_1$  للستارين -ميثيل ميثا اكريلات 1- عند البلمرة الكاتايونية 2- البلمرة بواسطة الجذور الحرة 3- عند البلمرة الايونية ، باستخدام  $SnCl_4$  وبيروكسيد البنزويل و  $Na/$  الامونيا المسال على التوالي

والجدير بالذكر هو أن تركيب الكوبوليمر ومعادلة البلمرة المشتركة لا تعتمد على الكثير من العوامل المؤثرة على تفاعلات البلمرة المتجانسة ، فمثلا لا تتأثر باختلاف سرعة مرحلتى البدء والانتها ، وكذلك لا تتأثر بوجود أو غياب العوامل المانعة inhibitors للبلمرة ، أو العوامل الناقلة للسلسلة النامية chain transferring agents لا تعتمد ، فى حالات كثيرة ، على درجة



الحرارة ، ولكن جميع هذه العوامل تؤثر على الوزن الجزيئي للكوبوليمر . كذلك لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على نوع البادئ initiator المستخدم طالما كان من نفس الصنف من البادئات . فمثلا نحصل على نفس تركيب الكوبوليمر عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة ، بغض النظر عن كيفية حصول خطوة البدء سواء كان ذلك بواسطة التهشم الحرارى للعوامل البادئة مثل (AIBN) او البيروكسيدات أو بواسطة التحلل الضوئى أو التحلل الاشعاعى أو بواسطة تفاعلات الأكسدة والاختزال ، فهي تؤدي جميعها الى تحرير جذور حرة لبدء التفاعل .

#### تأثير نسبة فعالية المونومير على نوع الكوبوليمر :

لقد وجد أن لنسبة فعالية المونومير monomer reactivity ratio تأثير كبير على نوع الكوبوليمر الناتج . وعلى هذا الأساس تقسم الكوبوليمرات الى ثلاثة أصناف رئيسية اعتمادا على قيمة حاصل ضرب نسبة الفعالية للمونوميرين ( $r_1 r_2$ ) وهذه القيمة قد تكون أقل من الواحد الصحيح ، أو أكبر من الواحد الصحيح أو مساويا للواحد ويمكن تطبيق الاستنتاجات السابقة كما يلى :

#### (1) البلمرة المشتركة المثالية Ideal copolymerization

يطلق مصطلح الكوبوليمر المثالى عندما تكون قيمة  $r_1 r_2 = 1$  أى أن كلا النوعين من المراكز الفعالة تبدى نفس الأفضلية لإضافة أى من المونوميرات ، تحت هذه الظروف تكون كما يلى :

$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{11}}$$

$$r_2 = \frac{1}{r_1} \quad \text{أو أن :}$$

ويربط المعادلات السابقة نحصل على ما يلي :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

إن

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$

إن السلوك المثالي ينطبق على الكوبوليمرات الأيونية أيضا ، فعندما تكون  $r_1 = r_2 = 1$  أى أن للمونوميرين نفس الفعالية تجاه أى من المراكز الفعالة  $M_1$  و  $M_2$  ففى هذه الحالة يكون تركيب الكوبوليمر الناتج بنفس نسب المونوميرات المستخدمة فى البلمرة المشتركة حيث تتوزع هذه المونوميرات بشكل عشوائى فى السلسلة البوليمرية . أما عندما تكون نسبة فعالية المونوميرين مختلفة أى أن :

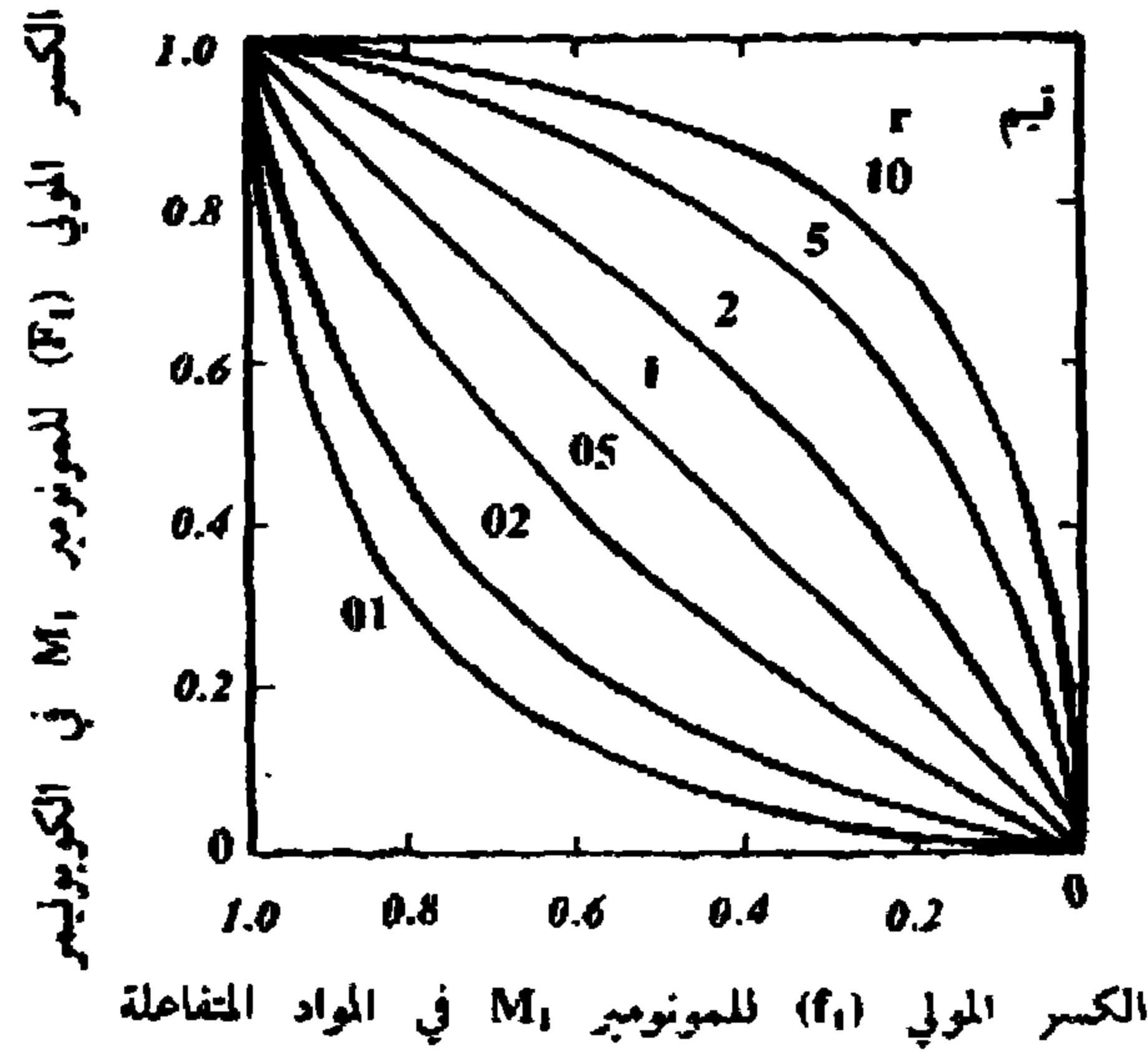
$$r_1 > 1, \quad r_2 < 1$$

$$r_1 < 1, \quad r_2 > 1$$

نتيجة لذلك يحتوى الكوبوليمر على نسبة أعلى من المونومير الأكثر فعالية موزعا بشكل اعتباطى فى سلسلة البوليمر ويمثل الشكل العلاقة بين الكسر المولى  $F_1$  للمونومير  $M_1$  من الكوبوليمر الناتج والكسر المولى  $f_1$  للمونومير فى المواد المتفاعلة ، ويلاحظ من الشكل أن الكوبوليمر يحتوى على نسبة أعلى من المونومير  $M_1$  عندما تكون  $r_1$  أكبر من 1 ونسبة أقل من المونومير  $M_1$  عندما تكون  $r_1$  أصغر من 1 ( $r_1 < 1$ )

تستنتج مما سبق ذكره أن البلمرة المشتركة المثالية لا تنتج كوبوليمر يحتوى على نسب معقولة من المونوميرين اذا كان الاختلاف بين فعاليتي

المونوميرين كبيراً ، فإذا كانت  $r_1 = 10$  و  $r_2 = 0.1$  فإن الكوبوليمر الناتج يحتوى على نسبة ضئيلة جداً من المونومير  $M_2$  . وهذا يعنى أنه إذا استعمل المونومير  $M_2$  بنسبة مئوية مولية قدرها 80 ( $f_2 = 0.80$ ) فإن الكوبوليمر الناتج سيحتوى نسبة مئوية مولية قدرها 71% من المونومير  $M_2$  ، إذ يصبح ( $F_2 = 0.71$ ) .



العلاقة بين (الكسر المولى للمونومير  $M_1$  فى الكوبوليمر) وبين  $f_1$  (الكسر المولى للمونومير  $M_1$  فى مزيج التفاعل عند بدء التفاعل) وذلك لقيم مختلفة لـ  $r_1$  بحيث  $1 = r_1 \times r_2$

## (2) البلمرة المشتركة المتناوبة Alternative copolymerization

يتكون كوبوليمر متناوب Alternative عندما يكون  $r_2 = r_1$  ، ففي هذه الحالة يدخل كلا من المونوميرين فى تركيب الكوبوليمر بنسب متكافئة أى  $F_1 = 0.5$  أو أن  $dM_1/dM_2 = 1$  وهذا يعنى بأن المركز الفعال  $M_1$  يستطيع أن يضيف المونومير  $M_2$  فقط والمركز الفعال  $M_2$  يضيف المونومير  $M_1$  فقط ، وبهذا لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على النسب المولية للمونوميرات المستخدمة فى البلمرة .

ويلاحظ مثل هذا السلوك في حالات كثيرة من البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة. في هذا النوع من الكوبوليمرات تصبح معادلة الكوبوليمرات كما يلي :

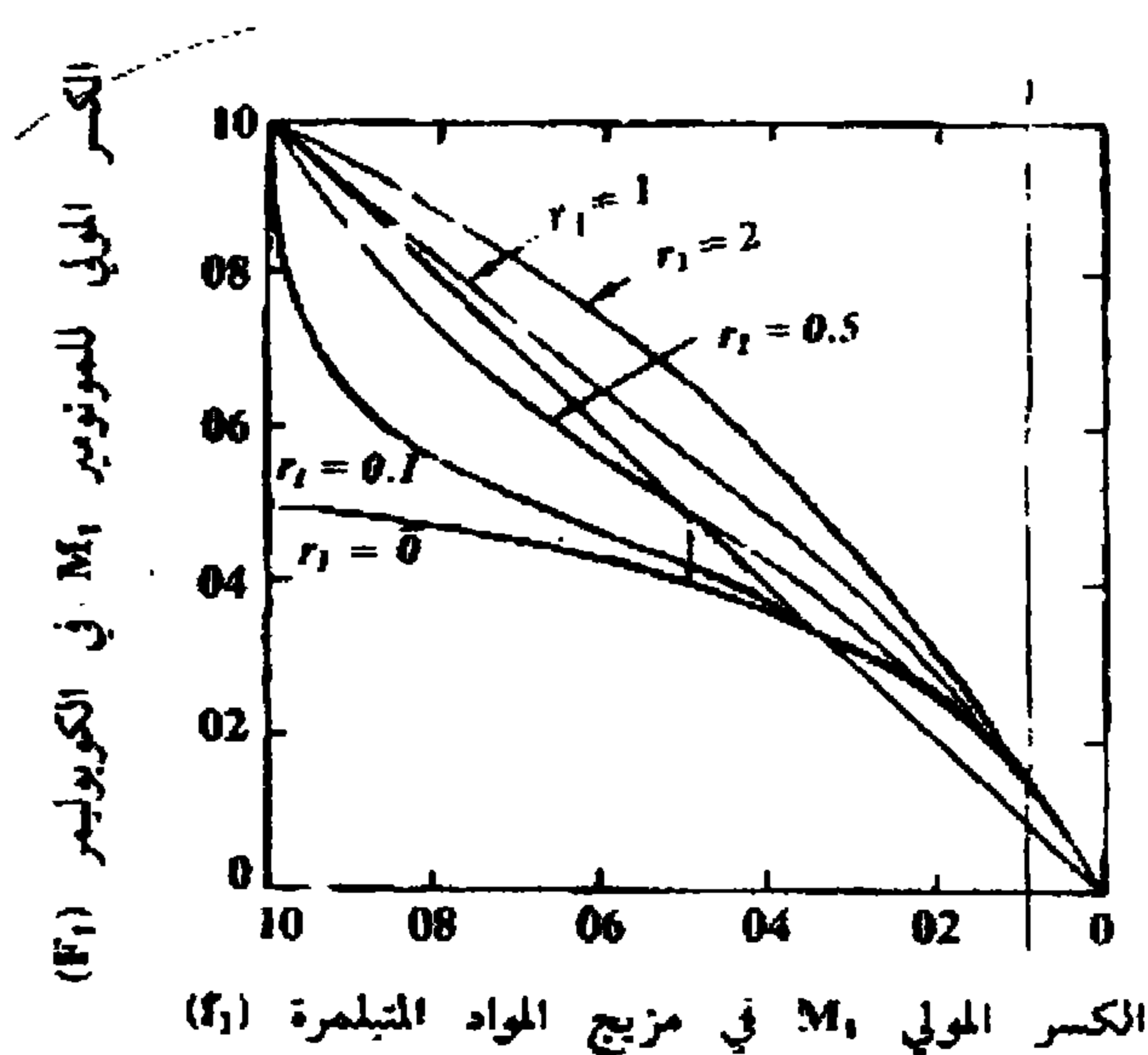
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$$

إن معظم حالات البلمرة المشتركة تقع بين البلمرة المشتركة المثالية والمتناوبة أي أنه :

$$0 < r_1 r_2 < 1$$

فكلما قل حاصل ضرب  $(r_1 r_2)$  عن الواحد الصحيح يزداد الميل الى السلوك المتناوب ، وعندما تكون  $r_2 = r_1 = \text{صفر}$  فيحصل هناك تناوب تام في تركيب الكوبوليمر الناتج .

ويمكن ملاحظة هذه الأنواع المختلفة من الحالات إذا أخذنا نظاما تكون فيه  $r_2$  مساوية للنصف وأن  $r_1$  تتغير قيمها من الصفر الى الاثنين (2-0) وعند دراسة تركيب الكوبوليمر الناتج في هذه الحالات المختلفة . فعندما تكون  $r_1 = 2$  يظهر السلوك المثالي وكلما قل  $r_1$  عن الاثنين يزداد الميل تجاه السلوك المتناوب ويمكن الاستدلال على ذلك من اقتراب قيم  $r_1 r_2$  من الصفر



بيان اعتماد تركيب الكوبوليمر الناتج ( $F_1$ ) على مكونات مزيج المواد المتبلورة ( $f_1$ ) عند قيم مختلفة لـ  $r_1$  واحتفاظ  $r_2$  بقيمة 0.5.

يلاحظ من الشكل الذى يمثل العلاقة بين  $F_1$  و  $f_1$  عن قيم مختلفة لـ  $r_1$  أن نقطة تقاطع هذه المنحنيات مع الخط البياني الذى يعبر عن تساوى قيم  $F_1$  و  $f_1$  تمثل البلمرة المشتركة الازوتروبية Azeotropic copolymerization . يمكن التوصل الى الظروف التى تحصل عندها البلمرة المشتركة الازوتروبية من ربط العلاقة التالية مع معادلة البلمرة المشتركة فى الظروف الازوتروبية حيث تكون :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2}$$

وبربط المعادلتين نحصل على :

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

ويمكن كتابة المعادلة بدلالة الكسر المولى كما يلى :

$$f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

وقد تظهر أحيانا حالة خاصة عندما تكون نسبة فعاليتى المونوميرين مختلفة اختلافا كبيرا أى أن  $r_1 \gg 1$  ،  $r_2 \ll 1$  وفى هذه الحالة يميل المركز الفعال الى اضافة المونومير آخر من نوعه أى أنه يتكون بوليمر متجانس homopolymers لكلا المونوميرين وأبسط مثال على ذلك هو البلمرة المشتركة للستايرين مع خلات - الفاينيل Vinyl acetate بواسطة الجذور الحرة إذ أن فعالية الستايرين تبلغ 55 بينما فعالية خلات الفاينيل 0.01 .

### (3) البلمرة المشتركة الكتلية: Block copolymerization:

عندما يكون كلا من  $r_1$  و  $r_2$  أكبر من الواحد ( $1 < r_1$  ,  $1 < r_2$ ) أى أن  $r_2 r_1 > 1$  يميل النظام فى اتجاه تكوين كوبوليمر بـلوكى Block copolymer أى ان السلسلة البوليمرية تحتوى على كتلتى المونوميرين .

وقد درست عدة بوليمرات مشتركة من هذا النوع باستخدام العوامل المساعدة التناسقية ، يمكن الحصول على كوبوليمر بـلوكى من إضافة المونوميرات على التوالى . ويفضل استعمال العوامل المساعدة غير المتجانسة لأن العمر الزمنى للسلاسل النامية فى البلمرة باستخدام العوامل المساعدة المتجانسة يكون قصيرا جدا . وهناك حالات شاذة تكون فيها  $r_1$  و  $r_2$  أكبر بكثير من الواحد الصحيح وهذا يؤدى الى البلمرة المتجانسة homopolymerization لكل مونومير لوحده .

### تغير تركيب الكوبوليمر مع نسبة التحويل

#### Variation of copolymer composition with conversion

ثبت أنه عندما يتبلر أحد المونوميرات ويدخل فى تركيب الكوبوليمر يحدث هناك اختلاف فى نسبة المونوميرات المتبقية فى مزيج البلمرة ويميل محتوى المزيج الى وجود زيادة من المونومير الأقل فعالية كلما ازدادت نسبة التحويل ويمكن إيجاد التركيب الاتى للكوبوليمر بدلالة نسبة التحويل conversion ratio وذلك بواسطة تكامل معادلة البلمرة المشتركة .

فلو أخذنا نظاما يحتوى على  $M$  مول من المونوميرين اللذين يدخلان فى تركيب الكوبوليمر بشكل غير متجانس ، وفرضنا بان الكوبوليمر المتكون يحتوى على نسبة أعلى من المونومير  $M_1$  نسبة الى كميته فى مزيج البلمرة

أى أنه  $(f_1 < F_1)$  ، فعندما يتبلمر  $(dM)$  مول من المونوميرات فسيحتوى الكوبوليمر عندئذ على  $F_1 dM$  مول من المونومير  $M_1$  وسيبقى فى مزيج التفاعل  $(M-dM)(f_1-df_1)$  مول من المونومير  $M_1$  ، أى أن كمية المونومير تمثل التغير فى عدد مولات  $M_1$  قبل وبعد التفاعل كما يلى :

$$Mf_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM$$

وبترتيب هذه المعادلة وإهمال الحدود الحاوية على  $df_1 dM$  لصغرها نحصل على المعادلة بالشكل الذى يمكن تكاملها كما يلى :

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{(F_1 - f_1)}$$

حيث أن  $M_0$  أو  $(f_1)_0$  تمثل القيم الأولية لكل من  $m$  و  $f$  على التوالى . تعبر هذه المعادلة عن العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسبة التحويل التى تساوى  $(1 - M/M_0)$  ويتكامل المعادلة السابقة والتعويض عن قيم  $F_1$  بما يساويها يمكن الحصول على المعادلة النهائية وهى :

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[ \frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[ \frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[ \frac{(f_1)_0}{f_1 - \delta} \right]^\gamma$$

حيث أن :

$$\beta = \frac{r_1}{1 - r_1}$$

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}$$

$$\gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}$$

$$\delta = \frac{1 - r_2}{(2 - r_1 - r_2)}$$

## إيجاد نسبة فعالية المونومير في البلمرة المشتركة

### Determination of monomer reactivity ratio copolymerization

توجد طرق عدة لتعيين نسبة فعالية المونومير في البلمرة المشتركة ، وتعتمد معظم هذه الطرق على تعيين تركيب الكوبوليمرات الناتجة عند استخدام نسب مختلفة من المونوميرات في مزيج البلمرة ، وتشتمل الطرق المستخدمة في تحليل الكوبوليمر على تحليل العناصر Elemental analysis والطرق الطيفية Spectroscopic methods مثل استخدام الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet والأشعة تحت الحمراء Infar-red وطيف الرنين المغناطيسي Nuclear magnetic resonance وكذلك الطرق المعتمدة على قياس النشاط الإشعاعي عند استخدام مركبات النظائر المشعة .

ويمكن تحضير كوبوليمرات مختلفة باستخدام نسب مختلفة من المونوميرات ثم تحليل مكونات الكوبوليمرات الناتجة وتعويض النتائج المستحصل عليها في المعادلة التالية :

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)} = r_2 + \left[ \frac{f_1^2(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2} \right] r_1$$

وعند رسم العلاقة البيانية بين الطرف الأيسر من المعادلة السابقة ومعامل  $r_1$  نحصل على خط مستقيم له ميل يمثل  $r_1$  ومقطعه عند المحور الصادي يمثل  $r_2$  . كما بين الجدول قيما لنسب الفعالية Activity ratio لبعض المونوميرات المهمة صناعيا في البلمرة المشتركة كما يلي :



نسب الفعالية لبعض المونوميرات عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

المونومير $M_1$	المونومير $M_2$	$r_1$	$r_2$	درجة الحرارة م°
اكريلونتريل	1،3-بيوتادايين	0.02	0.3	40
	مثيل ميثا اكريلات	0.15	1.22	80
	ستايرين	0.04	0.40	60
	خلات الفاينيل	4.2	0.05	50
	كلوريد الفاينيل	2.7	0.04	60
1،3-بيوتادايين	مثيل ميثا اكريلات	0.75	0.25	90
	ستايرين	1.35	0.58	50
	كلوريد الفاينيل	8.8	0.035	50
مثيل ميثا اكريلات	ستايرين	0.46	0.52	60
	خلات الفاينيل	20	0.015	60
	كلوريد الفاينيل	10	0.1	68
ستايرين	خلات الفاينيل	55	0.01	60
	كلوريد الفاينيل	17	0.02	60
خلات الفاينيل	كلوريد الفاينيل	0.23	1.68	60

العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة :

### Factors affecting free radical copolymerization

لا تتأثر البلمرة المشتركة بطبيعة البادئات المستخدمة وطبيعة حدوث مرحلة الانتهاء ، كما ثبت علميا أن نسب فعالية المونوميرات لا تعتمد على

طبيعة وسط التفاعل أى أن قيم  $r$  وتركيب الكوبوليمر الناتج لا يتغيران بتغير ظروف البلمرة فيما اذا تمت البلمرة المشتركة بواسطة تقنية بلمرة الكتلة أو فى المحاليل أو فى العوالق .

ولقد أنه وجد فى حالات خاصة من البلمرة المشتركة فى الأوساط المستحلبة أو العالقة بانها تعطى كوبوليمر يختلف تركيبه عن الكوبوليمر المحضر بطريقة الكتلة أو فى المحاليل ، ومن العوامل التى تؤثر على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة كما يلى:

### 1- تأثير درجة الحرارة :

إن لدرجة الحرارة تأثير ضئيل على نسب فعالية المونوميرات ، فقد وجد بأن قيم  $r_1$  و  $r_2$  للستايرين ومثيل ميثا اكريلات هى 0.52 و 0.46 عندما تكون درجة حرارة التفاعل 60 م° ، وتبلغ قيمها 0.59 و 0.54 عندما تكون درجة الحرارة 131 م°.

### 2- تأثير الضغط Effect of pressure :

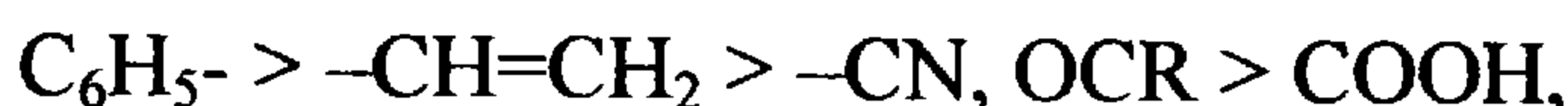
إن للضغط تأثير قليل نسبيا على نسب فعالية المونوميرات ، وبزيادة الضغط تصبح قيم نسب الفعالية  $r$  قريبة من السلوك المثالى للبلمرة المشتركة وعند دراسة تأثير الضغط على البلمرة المشتركة لمثيل ميثا اكريلات والكريلونتريل وجد أن قيمة حاصل ضرب نسبة الفعالية للمونوميرين  $r_2r_1$  كانت 0.16 عندما أجريت البلمرة المشتركة تحت الضغط الجوى ، وبلغت 0.54 تحت ضغط 100 جو و 0.91 تحت ضغط قدرة 1000 جو

## العوامل المؤثرة على فعالية المونومرات فى البلمرة المشتركة بواسطة

### الجزور الحرة :

#### أولا : ثبات الجزور الحرة من خلال التراكيب الرنينية :

إن وجود مجاميع معينة معوضة على الفاينيل تزيد من فعالية المونومير تجاه الجزور الحرة . وقد وجد أن نسبة فعالية المونومير تزداد بزيادة ثبات التراكيب الرنينية للجزر الحر المتكون . وينتج هذا الثبات بسبب المجاميع المعوضة الآتية تزيد من فعالية المونوميرات الفاينيلية حسب التسلسل التالى :



يلاحظ أن المجاميع غير المشبعة تساهم فى زيادة ثبات الجزور الحرة أكثر من غيرها وذلك بسبب وجود الكترونات  $\square$  التى تساهم فى تزويد المركب بأشكال رنينية جيدة .

#### ثانيا : تأثير الإعاقة الفراغية Effect of steric hindrance

تعتمد السرعة فى تفاعلات الجزور الحرة مع المونوميرات على عوامل الإعاقة الفراغية الى حد كبير ، ووجد ان السرعة فى تفاعلات الاثيلين الثنائى والثلاثى والرباعى التعويض مع الجزور الحرة تقل بزيادة الإعاقة الفراغية حول أصرة الفاينيل .

يبين الجدول سرعة تفاعلات هذه المونوميرات مع الجذر الحر  
للستايرين ، يلاحظ ان تتراكلورواثيلين قليل الفعالية جدا بسبب الاعاقة  
الفراغية للمجاميع المعوضة الأربعة . بينما كلوريد الفاينيليدين أكثرهم فعالية  
بسبب قلة الاعاقة الفراغية .

ثابت سرعة تفاعل بعض المونوميرات مع الجذر الحر للبولي ستايرين

المونومير	التركيب الكيميائي	ثابت سرعة تفاعل المونومير مع الجذر الحر للبولي ستايرين
كلوريد الفاينيليدين	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	78
سيز-2،1-ثنائي كلورواثيلين	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	0.6
ترانس-2،1-ثنائي كلورواثيلين	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{HC}=\text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	3.9
رباعي كلورو اثيلين	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	0.7

ويلاحظ أن تعويض الفاينيل بمجاميع الكيلية يزيد من فعالية المونومير  
عن طريق زيادة ثبات الفاينيل ولكنه في الوقت نفسه يقلل من الفعالية بسبب  
الاعاقة الفراغية . فعند اختيار المونومير المناسب يجب أن يؤخذ بنظر  
الاعتبار التأثيرين المتعاكسين على الثبوتية والنواتجتين عن تعويض بعض  
المجاميع الخاصة على الفاينيل .

## البلمرة المشتركة الايونية Ionic copolymerization

تختلف البلمرة المشتركة الايونية (كاتايونية وانايونية) عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة في عدد من الاعتبارات منها :

1- إن عدد الكومونوميرات التي تتبلمر ايونيا محدود نسبيا لأن الكومونوميرات comonomer التي تتبلمر كاتايونيا يجب أن تحتوى على مجاميع واهبة للإلكترونات فى المواقع المناسبة للجزيئة . بينما يجب ان تحتوى الكومونوميرات التي تتبلمر انايونيا على مجاميع ساحبة للإلكترونات فى مواقع مناسبة من الجزيئة.

2- تميل البلمرة المشتركة الايونية بشكل عام باتجاه السلوك المثالى Ideal copolymerization أى أن  $r_1 r_2$  تكون عادة قريبة من الواحد الصحيح وهذا يعنى أن فعالية المونوميرين تجاه المراكز الفعالة النامية تكون متقاربة نسبيا .

3- تعتمد نسبة فعالية المونوميرات ( $r$ ) على نوع البادئات المستخدمة ووسط التفاعل ودرجة الحرارة ، وبذلك تختلف كليا عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة.

تعتمد فعالية المونومير فى البلمرة المشتركة الانانونية على طبيعة المجموعة المعوضة كما فى البلمرة المشتركة الكاتايونية فتزداد فعالية المونومير بازدياد قوة المجموعة المعوضة فى سحب الإلكترونات والتي بدورها تزيد من ثبات التراكييب الرنينية لايون الكاربان أيون carbanion المتكون . وعلى ضوء ذلك يمكن ترتيب مثل هذه المجاميع المعوضة حسب فعاليتها كما يأتى :



أما المونوميرات الحاوية على مجاميع واهبة للإلكترونات فلا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الانايونية . وتتأثر البلمرة المشتركة الانايونية بنفس العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة الكاتايونية مثل درجة الحرارة والاعاقة الفراغية وقطبية المذيب وطبيعة العامل المساعد المستخدم والايون الموجب المرافق .

### البلمرة المشتركة الكاتايونية Cationic copolymerization

تعتمد فاعلية المونوميرات في البلمرة الكاتايونية على طبيعة المجموعة المعوضة ومدى مساهمتها في زيادة الكثافة الالكترونية electron density عند الرابط المزدوجة ومدى قابليتها لزيادة ثبات أيون الكاربونيوم الناتج بواسطة الرنين . تعتمد فاعلية المونومير أيضا على ظروف التفاعل كنوع المذيب المستخدم ومدى قطبيته وطبيعة الايون المرافق ودرجة الحرارة ويمكن ترتيب أهم المونوميرات التجارية القادرة على البلمرة المشتركة الكاتايونية حسب فعاليتها على النحو التالي :

أثيرات الفاينيل

vinyl ethers < الايزوبيوتلين < الستايرين = ايزوبرين

من ناحية اخرى وجد أن المونوميرات التي تحتوى على مجاميع ساحبة للإلكترونات مثل الاكريلونتريل وكلوريد الفاينيل لا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الكاتايونية . أما بالنسبة للاعاقه الفراغية فإنها لا تختلف عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة إذ نقل فعالية المونوميرات بازدياد الاعاقه الفراغية للمونومير .

## الأسئلة

1: عرف البلمرة المشتركة ثم بين أهم الفوائد التي يمكننا الحصول عليها من البلمرة المشتركة .

2: اشرح الكوبوليمرات من حيث :

أ- ترتيب تسلسل الوحدات المتكررة في السلسلة الجزيئية .

ب- الميكانيكية التي تتم بها البلمرة المشتركة .

3: اذا كان لديك مونومران  $M_1$  و  $M_2$  قابلان للبلمرة المشتركة فأستنتج

معادلة البلمرة المشتركة Copolymerization equation

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_2](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])}$$

4: ما هو استنتاجك فيما يخص البلمرة المشتركة بين مونومرين في الحالات الآتية :

$$1 = r_1 \times r_2 \quad \text{أ-}$$

$$r_1 = \text{صفر} \text{ و } r_2 = \text{صفر} \quad \text{ب-}$$

$$\text{ت- إذا كان } r_1 < 1 \text{ و } r_2 > 1 .$$

5: اكتب ما تعرفه عن العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة التي تتم كما يأتي :

1- بطريقة الجذور الحرة

2- الأنايونية

3- الكاتيونية

6: هل يمكن قيام بلمرة مشتركة بين كل من المونومرات الآتية مع بيان الأسباب :

- أ- البلمرة المشتركة الانايونية بين الستارين و خلاص الفانيل .
- ب- البلمرة المشتركة الكاتايونية بين المالينيك انهايدرايد والستارين .
- ت- البلمرة المشتركة بالجذور الحرة بين الاثيلين والبروبيلين .





# المصطلحات العلمية



# المصطلحات العلمية

Abstraction	تجريد
Absorption bands	حزم الامتصاص
Abrasion	خدش
Acetylation	أسئلة
Acetic anhydride	حامض الخليك اللامائي
Acid chloride	كلوريد حامض
Active center	مركز فعال
Activators	منشطات
Activated monomer	مونومير منشط
Activation energy	طاقة التنشيط
Acyl halide	هاليد الاسيل
Addition	اضافة
Additives	المضافات
Addition copolymer	كوبوليمرات الاضافة
Adhesives	اصماغ

Adsorption	امتزاز
Aliphatic polyesters	بولى استرات اليفاتية
Alkali metals	فلزات قلوية
Alkali metal halides	هاليدات الفلزات القلوية
Alkyde paints	اصباغ الالكايڊ
Amino resin	راتنجات الأمين
Alternative copolymer	كوبوليمر متناوب
Acrylic polymer	بوليمرات الاكريليك
Amide linkage	ارتباط أميدى
Amino acids	أحماض امينية
Ammonium salt	ملح الأمونيوم
Amorphous	غير متبلور
Anhydride	لامائى
Anion	انايون
Antioxidants	مضادات للأكسدة
Aprotic solvent	مذيب غير بروتونى
Acetal resin	راتنجات الاسيتال

Arsines	الزرنبيخات
Association structures	تراكيب متجمعة
Atactic configuration	توزيع غير منتظم
Autoclave	فرن معزول
Auto catalyst	عامل مساعد ذاتي
Azocompound	مركبات الأزو
Batch system	نظام الوجبات
Bicenter	ثنائي المركز
Bimetallic	ثنائي الفلز
Biphenyl	باي فنييل
Bischloroformate	بيس كلوروفورمات
Block copolymer	كوبوليمر بلوكي
Boiling point elevation	ارتفاع درجة الغليان
Branching	تفرع
Branched polymer	بوليمر متفرع
Brittle	هش
Bronsted acid	حامض برونستد

Brownian motion	الحركة البراونية
Butyl rubber	المطاط البيوتيلي
Butyrolactam	بيوتيرو لاكتام
Bulk polymerization	بلمرة الكتلة
Caprolactam	كابرو لاكتام
Carbanion	كاربانيون
Carbonium ion	ايون الكاربونيوم
Cation	كاتايون
Ceiling tiles	بلاط السقوف
Ceiling temperature	درجة حرارة التفكك
Cellulose	سليلوز
Chain transfer	انتقال السلسلة
Chain folded theory	نظرية السلاسل المطوية
Chain growth	نمو متسلسل
Chromatography	كروماتوجرافيا
Chemical equilibrium	إتزان كيميائي
Cis	سيز

Coating	طلاء ، مادة طلائية
Coagulation	تخثر
Cocatalyst	عامل مساعد مشارك
Coefficient of expansion	معامل التمدد
Conversion ratios	نسب التحويل
Concentration gradient	منحدر التركيز
Condensation	تكثف
Condensation copolymers	كوبوليمرات تكثفية
Continuous systems	انظمة مستمرة
Cohesive energy	طاقة التماسك
Cohesive energy density	كثافة طاقة التماسك
Condensation	تكثف
Coordination bond	رابطة تناسقية
Colligative properties	الخواص الكمية
Copolymerization	بلمرة مشتركة
Copolymer	كوبوليمر
Counterion	ايون مرافق



Coupling	ازدواج
Coordination	تناسقي
Conversion ratio	نسبة التحويل
Compression strength	قوة الانضغاط
Cross linking	تشابك
Crosslinked polymer	بوليمر متشابك
Crystallization temperature	درجة حرارة التبلور
Crystallinity	بلورة
Crystalline	متبلور
Crosslinks	ارتباطات التشابك
Crystallizable	قابل للتبلور
Cyanamide	سياناميد
Cyclic ethers	اثيرات حلقية
Cyclic monomers	مونوميرات حلقية
Cyclic amide	اميدات حلقية
Delocalization	تغير الموقع
Dispersion forces	قوى الانتشار

Degree of polymerization	درجة البلمرة
Depolymerization	التفكك التدريجي للبولىمر
Dehydrogenation	الازالة الهيدروجينية
Decomposition constant	ثابت التفكك
Degree of crystallinity	درجة البلورة
Dioxane	داى اوكسان
Dielectric constant	ثابت العزل الكهربائى
Dissociation constant	ثابت التفكك
Disubstituted	ثنائية التعويض
Dienes	دايينات
Dipole effect	تأثير الأقطاب
Distribution	انتشار أو توزيع
Diol	دايول
Dimethyl terphthalate	داى مثيل تيرفثالات
Disproportionation	اضمحلال
Diazocompounds	مركبات الداى أزو
Dynamic equilibrium	الاتزان الدايناميكى

Dyes	اصباغ
Diphenylcarbonate	كربونات الڤنيل
Dye additives	مضافات الاصباغ
Effluent volume	الحجم المتدفق
Elasticity	المرونة
Elastomers	البوليمرات المرنة
Electron donating	واهبه للالكترونات
Electron withdrawing	ساحبة الالكترونات
Electrophilic	الباحث عن الالكترونات
Elongation	استطالة
Emulsifier	مستحلبات
Emulsifying agents	العوامل المستحلبة
Emulsion polymerization	البلمرة فى المستحلبات
End group analysis	تحليل المجاميع النهائية
Endothermic	ماص للحرارة
Engineering plastics	بلاستيكات هندسية
Entropy	الأنتروبى

Enthalpy	الانثالبى
Epoxy resins	راتنجات الايبوكسى
Ether linkage	ارتباط اثيرى
Ethylene oxide	أوكسيد الاثيلين
Ethylene glycol	جلايكول الاثيلين
Ethylene chlorohydrate	كلورو هيدرين الاثيلين
Extensibility	قابلية الاستطالة
Extrusion	القذف
Extendable	قابل للتمدد
Exothermic	طارء للحرارة
Films	رقائق
Filler	حشو
Flexible foam	رغوة مرنة
Flexibility	قابلية اللوى
Foaming agents	عوامل نافخة
Foam	بلاستيك اسفنجى
Flods	طيات

Formaldehyde	فومالدهيد
Flow resistance	مقاومة الانسياب
Free radical mechanism	ميكانيكية الجذور الحرة
Free radical anion	الجذر الحر الانايوني
Freezing point depression	انخفاض درجة الانجماد
Free energy	الطاقة الحرة
Frozen liquid	سائل متجمد
Fractional extraction	الاستخلاص التجزيئي
Fractional precipitation	الترسيب التجزيئي
Fractional dissolution	الذوبان التجزيئي
Frictional coefficient	معامل الاحتكاك
Freon	فريون
Fumaric acid	حامض الفيوماريك
Functional group	المجموعة الدالة
Formaica	فورمايكا
Glassy polymers	بوليمرات زجاجية
Glassy state	الحالة الزجاجية

Glass transition temperature	درجة الانتقال الزجاجي
Geometrical isomers	أشباه هندسية
Grafted copolymer	كوبوليمر مطعم
Growing chain	السلسلة النامية
Hard	صلابة القوام
Head – head	رأس – رأس
Head – tail	رأس – ذيل
Heat transference	نقل الحرارة
Heat of vaporization	حرارة التبخر
Heat of polymerization	حرارة البلمرة
Heat capacity	السعة الحرارية
Heterogenous	غير متجانس
Heterogenous catalysts	عوامل مساعدة غير متجانسة
High impact polystyrene	البولي ستايرين العالي التصادم
Hindrance	اعاقة
Homopolymer	بوليمر متجانس أو ذاتي
Homogenous	متجانس

Hot precipitation	الترسيب في المحاليل الساخنة
Hydrostatic pressure	الضغط الهيدروستاتيكي
Hydrogen bonding	الروابط الهيدروجينية
Hydroperoxides	الهيدروبيروكسيدات
Hot rubber	المطاط الساخن
Hydrophilic	المحب للماء
Hydrophobic	الكاره للماء
Hydride	هايدرايد
H.D.P.E.	بولي ايثيلين عالي الكثافة
Intrinsic viscosity	اللزوجة الجوهرية
Inhibitors	مانعات
Initiator	بادئ
Initiation	البدء
Induction	حث
Infrared spectra	أطياف الأشعة تحت الحمراء
Insertion	الحشر
Interchange reaction	تفاعل متبادل

Interlinkage group	مجموعة رابطة
Interfacial	بين السطوح
Integration	تكامل
Intermolecular forces	القوى ما بين الجزيئات
Intramolecular forces	القوى الضمنية في الجزيئات
Induced dipole	الاستقطاب بواسطة الحث
Insertion reaction	تفاعل الحشر
Induced dipole	التخفيف بواسطة الحث
Insertion reaction	تفاعل الحشر
Infinite dilution	التخفيف اللامحدود
Impact strength	قوة الرص
Impregnating	التشرب
Ion pair	مزدوج أيوني
Isocyanate	ايزوسيانات
Inorganic polymers	بوليمرات لا عضوية
Isotactic	آيزوتاكتيكي
Kinetics	حركية



Lacton	لاكتون
Lactam	لاكتام
Lewis acid	حامض لويس
Lechateleir principle	قاعدة لوشاتليه
Linear polymer	بوليمر خطي
Linear chain polymer	بوليمر ذو سلاسل خطية
Light scattering	تشتت الضوء
Liquid ammonia	الامونيا المسال
LDPE	بولي اثيلين منخفض الكثافة
Maleic acid anhydride	حامض المالنك اللامائي
Mass spectrometer	مطياف الكتلة
Methyl methacrylate	مثيل ميثا اكريلات
Metal amides	أميدات الفلزات
Metal alkyls	الكيلات الفلزات
Mechanism	ميكانيكية
Micelles	جسيمة غروية
Molecular forces	القوى الجزيئية

Molecular initiator	بادئات جزيئية
Molar cohesive energy	طاقة التماسك المولية
Most probable	الأكثر احتمالية
Monometallic	احادى الفلز
Monomer	مونومير
Molecular sieves	المناخل الجزيئية
Molecular weight distribution	انتشار الوزن الجزيئى
Monodispersed	احادية الانتشار
Narrow distribution	ضيق الانتشار
Natural polymers	بوليمرات طبيعية
Network polymer	بوليمر شبكى
Nitrile rubber	مطاط التنزيل
Nomenclature	تسمية
Novolac	نوفولاك
Number distribution	انتشار عددى
Nuclear magnetic resonance	الرنين النووى المغناطيسى
Number average	المعدل العددى

Nucleophilic	الباحث عن النواة
Nylon	نايلون
Oligomer	معدود الوحدات
Optical isomers	أشباه بصرية
Organometalic	عضوية معدنية
Order	ترتيب - رتبة
Ordered structures	تراكيب منتظمة
Organometalic compounds	مركبات عضوية معدنية
Osomometer	ازموميترات
Oxonium ion	أيون الأوكسونيوم
Para plex rubber	مطاط بارابلوكس
Partial charges	شحنات جزيئية
Penta coordinate	خماسي التناسق
Positional isomers	أشباه موضعية
Polyacetaldehyde	بولى أسيت الديهايد
Polyisoprene	بولى أيزوبرين
Polyester	بولى استر

Poly (ethylene succinate)	بولى (سكسينات الاثيلين)
Poly (ethylene terphthalate)	بولى (تيرفتالات الاثيلين)
Poly urethane	بولى يوريثان
Poly carbonate	بولى كاربونات
Poly sulphonate	بولى سلفونات
Poly phosphate	بولى فوسفات
Poly phosphonate	بولى فوسفونات
Poly amides	بولى أميدات
Poly urea	بولى يوريا
Poly styrene	بولى ستايرين
Poly sulphone	بولى سلفون
Poly siloxanes	بولى (سيلوكسانات)
Poly (ethylene oxide)	بولى (أوكسيد الاثيلين)
Polymer fractionation	فصل البوليمرات تجزئة البوليمرات
Poly carbamate	بولى كاربامات
Polystyrene foam	رغوة البولى ستايرين
Poly hydrazides	بولى هايدرازيدات

Polarising microscopes	المجاهر المستقطبة
Polydisperse	واسع الانتشار
Polymer	بوليمر (جزيئة كبيرة)
Polyvinyl chloride	بولى (كلوريد الفاينيل)
Polyvinyl acetate	بولى (خلات الفاينيل)
Porous glass beads	حبيبات زجاجية مسامية
Photo stabilizer	مثبتات ضوئية
Phosgene	فوسجين
Phenol formaldehyde resin	راتنجات الفينول فورمالديهايد
Physical interaction	تداخل فيزيائى
Photo initiators	بادئات ضوئية
Plasticizers	ملدنات
Pitch	قار
Protein	بروتين
Propagation	تكاثر او انتشار
Protonic acid	حامض بروتونى
Pyrolysis	التحلل الحرارى

Quaternary ammonium salts	أملاح الأمونيوم الرباعية
Quenching	تبريد مفاجئ
Radiation	تشعيع
Radio active	فعال إشعاعيا
Random copolymer	كوبوليمر عشوائي
Rate determining step	الخطوة المحددة لسرعة التفاعل
Resins	راتنجات
Repeating unit	الوحدة المتكررة
Resilience	التمدد والتقلص
Repulsion forces	قوى التنافر
Retardants	المعوقات
Reduced viscosity	اللزوجة المختزلة
Relative viscosity	اللزوجة النسبية
Reactivity ratio	نسب الفعالية
Redox	أكسدة و اختزال
Rigid foam	رغوة صلبة
Refraction index	معامل الانكسار

Resol	الريسول
Ring opening	فتح الحلقات
Resonance	رنين
Rubber	مطاط
SBR	مطاط ستايرين بيوتاداين
Sedimentation equilibrium	الإتزان الترسيبي
Secondary transition	انتقال ثانوى
Self catalysed	تحفز ذاتى
Semi crystalline	شبه متبلور
Semi permable membrane	غشاء نصف ناضح
Single crystal	بللورة منفردة
Silicones	سليكونات
Siloxane	سايلوكسان
Slurry	مطينة
Secondary oxonium ion	ايون الاوكسونيوم الثانوى
Steady state	حالة الاستقرار
Specific viscosity	اللزوجة النوعية

Spectroscopic methods	الطرق الطيفية
Specific heat	الحرارة النوعية
Spinning	البرم
Spontaneous termination	الانتهاء الآنى
Sodium alkenyl	الكينيل الصوديوم
Sodium alkoxide	الكوكسيد الصوديوم
Salvation	تذوب ، تذويب
Sodium naphthalene	نفتالين الصوديوم
Softening point	درجة حرارة التلين
Sodium poly acrylate	بولى اكريلات الصوديوم
Solution polymerization	البلمرة فى المحاليل
Statistical consideration	اعتبارات احصائية
Standard polymers	بوليمرات قياسية
Static equilibrium	إتزان إستاتيكي
Steric hindrance	اعاقة فراغية
Starch	نشا
Stabilizers	مثبتات



Static charges	شحنات مستقرة
Step growth	نمو خطوى
Stereoregular	منتظم فراغيا
Stress-strain curve	منحنى الاجهاد والتوتر
Structural unit	الوحدة البنائية
Stretching rate	سرعة السحب
Supported	مستندة
Supporting agents	عوامل مساندة
Supercooling	التبريد المفرط
Substitution	تعويض
Suspension polymerization	البلمرة فى العوالق
Suspension stabilizers	مثبتات العوالق
Synthetic polymers	بوليمرات مخلقة
Synthetic fibers	الياف صناعية
Syndiotatic	سينديوتاكتيكي
Tail – tail	ذنب – ذنب
Tacticity	التاكتيكية

Tartaric acid	حامض الطرطريك
Terphthalic acid anhydride	حامض التيرفثاليك اللامائي
Tertiary amines	امينات ثالثة
Tetrahydrofuran	الفيوران المهدرج
Termination	انتهاء
Terminating agents	عوامل منبهة
Tertiary oxonium	ايون الاوكسونيوم الثالثي
Thermosetting resins	راتنجات متصلبة حراريا
Tensile strength	قوة الشد
Thermal stability	الثبات الحرارى
Thermal conductivity	التوصيل الحرارى
Thermal analysis	التحليل الحرارى
Thermo gravimetry	قياسات وزنبة حرارية
Thermal initiators	بادئات حرارية
Tough	صلد ، متين
Transesterification	تبادل الاسترة
Trans	ترانس

Toughness	متانة
Turbidity	التعكر
Tubular reactors	مفاعلات انبوبية
Ultra centrifugation	الطرق المركزية الخارقة
Ultra violet spectra	أطياف فوق البنفسجية
Unsymmetrical	غير متناظرة
Uni center	احادى المركز
Vander Wadl's forces	قوى فاندرفال
Vacuum distillation	التقطير المخلخل
Vapour pressure	الضغط البخارى
Viscometer	مقياس اللزوجة
Viscosity average molecular weight	المعدل اللزوى للوزن الجزيئى
Viscosity	لزوجة
Vinyl	فاينيل
Volatile	متطاير
Vulcanization	تقسية (فلكنة)
Weight average	المعدل الوزنى

Weight distribution

الانتشار الوزني

X-ray diffraction

تشتت الأشعة السينية

## المراجع

## المراجع

- 1- "مبادئ كيمياء البوليمرات" ستريبنجيف ، دير يفيتسكايا سلونيمسكى - دار مير للصبغة والنشر - روسيا 1975.
- 2- "كيمياء وتكنولوجيا التخليق العضوى الأساسى والبتروكيميائى" الجزء الأول - ن. ليبتديف - دار مير للطباعة والنشر - روسيا - 1997.
- 3- "كيمياء وتكنولوجيا التخليق العضوى الأساسى والبتروكيميائى" الجزء الثانى - ن. ليبتديف - دار مير للطباعة والنشر - روسيا - 1997.
- 4- "التحليل الكيميائى فى الصناعة" ف. بوسيايكو ، ن. فلسينا - دار مير للطباعة والنشر - روسيا 1987.
- 5- "كيمياء الجزئيات الكبيرة" د. ذنون محمد عزيز ، د. كوركيس عبد آل آدم - جامعة بغداد 1985.
- 6- "الكيمياء العضوية الصناعية" د. كوركيس عبد آل آدم - جامعة البصرة 1980.
- 7- "تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات" د. حسين كاشف ، د. كوركيس عبد آل آدم - جامعة البصرة 1980.
- 8- F. Bueche "Physical properties of polymers" J. Wiley, 1962.
- 9- Miller "The structure of polymers" Reinhold, 1966.

- 10-L.E. Nielsen "Mechanical properties of polymers, and composites" Vol. 1,2, Reinhold 1974.
- 11-A.V. Tobolsky "Properties and structures of polymerization" J. Wiley, 1952.
- 12-P. Mears "Polymers – structures and bulk properties" Van Nostrand, 1965
- 13-H. Morawetz "Physical chemistry of polymer solution" Interscience, Wiley, 1965.
- 14-R.N. Haward "The physics of glassy polymers" Applied science pub. London, 1973.
- 15-A. Ledwith "Molecular behavior and the development of polymeric materials" Champin and Hall, London, 1975.

# المحتويات





بسم الله الرحمن الرحيم  
المحتويات

الصفحة	
5	الإهداء .....
9	المقدمة .....
الباب الأول :	
15	مقدمة عامة عن البوليمرات .....
17	مصادر البوليمرات .....
18	1- البوليمرات الطبيعية .....
18	2- البوليمرات المحضرة .....
18	تسمية البوليمرات .....
18	البوليمرات الخيطية البسيطة .....
19	تسمية البوليمرات الناتجة عن التكثف أو الإضافة .....
20	تسمية البوليمرات التكثيفية .....
23	تسمية الكوبوليمرات .....
23	1- تسمية الكوبوليمرات المتكونة عشوائيا .....
24	2- تسمية الكوبوليمرات المتناوبة .....
24	3- تسمية الكوبوليمرات المطعمة .....
25	4- تسمية الكوبوليمرات المتكتلة .....
26	التسميات العامة والتجارية .....
26	التسميات الكيميائية حسب النظام العالمى للتسمية .....
29	العوامل المحددة لصفات البوليمر .....
29	أ- الوزن الجزيئى للبوليمر .....

29	ب- طبيعة السلسلة الجزيئية للبوليمر .....
30	ج- القوى الجزيئية .....
30	1- تأثير الأقطاب بين الجزيئات .....
31	2- الرابطة الهيدروجينية .....
32	3- الإستقطاب بواسطة الحث .....
33	4- قوى فان درفال .....
33	أ- قوى فان درفال للجذب .....
33	ب- قوى فان درفال للتنافر .....
35	الأسئلة .....

## الباب الثاني :

41	أنواع البوليمرات وتصنيفها .....
41	البوليمرات الغير عضوية .....
41	البوليمرات المتضمنة على ارتباطات معدنية .....
42	بوليمرات لا عضوية بحتة .....
42	البوليمرات العضوية .....
43	التصنيف التكنولوجي للبوليمرات .....
43	البلاستيكات .....
43	البوليمرات المتصلبة حراريا .....
44	الألياف .....
44	البوليمرات المطاطية .....
45	تصنيف البوليمرات على أساس التفاعلات المؤدية الى تكوينها .....
46	التصنيف القديم للبوليمرات .....
46	أولا: البوليمرات الناتجة عن تفاعلات الاضافة .....
46	ثانيا: البوليمرات الناتجة عن تفاعلات التكثف .....

	التصنيف الحديث للبولىمرات أو التصنيف المبني على ميكانيكية نمو
47	السلسلو البوليمرية .....
48	البلمرة ذات النمو المتسلسل .....
48	ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفايثيل بواسطة الجذور الحرة .....
49	1- مرحلة البدء .....
49	2- مرحلة التكاثر .....
50	3- مرحلة الانتهاء .....
50	أ- تفاعلات الانتهاء بواسطة أزواج الجذور الحرة .....
50	ب- تفاعلات الانتهاء ونتيجة لانتقال السلسلة النامية .....
51	- إنتقال السلسلة النامية الى المذيب .....
52	- إنتقال السلسلة النامية الى جزئيات بوليمرية منتهية .....
52	ج- تفاعلات الانتهاء بواسطة تفاعلات الاضمحلال .....
52	د- تفاعلات الانتهاء الناتجة عن اضافة عوامل خاصة تنهى
52	السلاسل النامية .....
53	ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفايثيل بواسطة تكوين الأيونات
	الموجبة (كاتايونية) .....
53	1- مرحلة البدء .....
54	2- مرحلة التكاثر أو الانتشار .....
54	3- مرحلة الانتهاء .....
56	ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفايثيل بواسطة تكوين الأيونات السالبة
56	1- مرحلة البدء .....
56	2- مرحلة التكاثر أو الانتشار .....
57	3- مرحلة الانتهاء .....
57	ميكانيكية البلمرة التآسقية أو المنتظمة فراغيا .....
58	البلمرة ذات النمو الخطوى .....

61	..... الأسئلة
----	---------------

### الباب الثالث :

67	..... عمليات البلمرة وظروفها والوزن الجزيئي للبوليمرات
67	..... البلمرة المتجانسة
67	..... بلمرة الكتلة
68	..... بلمرة المحاليل
69	..... البلمرة غير المتجانسة
69	..... البلمرة في العوالق
70	..... البلمرة في المستحلبات
72	..... البلمرة بين سطحى محلولين
73	..... البلمرة في طور الغازى
73	..... البلمرة الترسيبية
74	..... الوزن الجزيئى للبوليمرات
77	..... التعيين الكمي للمجاميع النهائية في السلاسل البوليمرية
79	..... تعيين المعدل الوزنى للوزن الجزيئى $\bar{M}_w$
79	أولاً: قياس المعدل الوزنى للوزن الجزيئى بواسطة تشتت الضوء...
	ثانياً: تعيين المعدل الوزنى للوزن الجزيئى بالطرق المعتمدة على
81	..... قوة الطرد المركزية
82	..... تعيين المعدل اللزوجى للوزن الجزيئى $\bar{M}_w$
85	..... الاسئلة

### الباب الرابع :

91	..... خواص البوليمرات وتحليلها
92	..... الخواص الفيزيائية للبوليمرات

92	التبلور ودرجة الانصهار .....
96	الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي .....
98	الخصائص الميكانيكية للبوليمرات .....
98	قوة الشد .....
99	تحليل البوليمرات.....
100	التحليل الحرارى .....
101	التحليلات الوزنية الحرارية .....
102	التحليل الطيفي للبوليمرات .....
103	التحليل بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء .....
104	الألياف فوق البنفسجية .....
104	أطياف الرنين المغناطيسى .....
106	الأسئلة .....

#### الباب الخامس :

111	البلمرة التكثيفية .....
114	تصنيف تفاعلات البلمرة التكثيفية .....
114	التفاعلات التى تحتوى ميكانيكية الإضافة الى الكربونيل ثم الحذف أولا: تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية الثنائية القاعدة مع المركبات الثنائية الأمين.....
115	ثانيا : تبادل أو إنتقال الأستر .....
116	ثالثا: تبادل مجموعة الأسيل فى الإسترات .....
116	رابعا: تفاعل الكلوريدات الحامضية والأحماض اللامائية .....
118	تفاعلات البلمرة التكثيفية .....
118	1- تفاعلات البلمرة المتضمنة تكوين مركبات حلقة إضافية الى السلاسل المفتوحة .....

119	2- تفاعلات مجموعة الكربونيل المتضمنة على الاضافة ثم التعويض .....
120	3- تفاعلات التعويض النيوكلوفيلية .....
121	4- تفاعلات الإضافة الى الرابطة المزدوجة .....
122	5- التفاعلات المتضمنة على ميكانيكية ازدواج الجذور الحرة .....
122	6- تفاعلات التعويض الالكتروفيلية للمركبات الأورماتية .....
124	حركية البلمرة التكثيفية .....
127	أولاً: حركية البلمرة في حالة عدم عامل مساعد خارجي .....
129	ثانياً: حركية البلمرة التكثيفية في وجود عامل مساعد خارجي .....
132	الأسئلة .....

#### الباب السادس:

137	البوليمرات الصناعية .....
137	1- البولي إسترات الخيطية الإليفاتية .....
138	أولاً: تستعمل كملدنات .....
138	ثانياً: تستعمل كواد لاصقة .....
138	ثالثاً: يمكن تحويل بعض البولي إسترات الإليفاتية .....
139	رابعاً: تستعمل كمواد أولية لتحضير بوليمرات أخرى .....
139	2- البولي إسترات الخيطية الأروماتية .....
141	3- البولي تيرفتالات الأثيلين .....
143	4- البولي كاربونات .....
145	5- البولي إسترات المتفرعة والمتشابكة .....
148	6- البولي إسترات من أحماض غير كاربوكسيلية .....
149	7- البولي أميدات .....
154	8- البولي بوريا .....

154	أولا: معاملة الفوسجين بثنائي الأمين .....
155	ثانيا: تفاعل مركبات الداي أمين مع داي فنيل كربونات .....
155	ثالثا: تفاعل مشتقات البس يوريثان مع الداي أمينات .....
156	رابعا: تفاعل الأيسو سيانات مع الأمينات الثنائية .....
156	9- البولي يوريثان .....
156	طرق تحضير البولي يوريثان .....
156	أولا: تفاعل بس كلوروفورمات مع الداي أمينات .....
157	ثانيا: تفاعل كلوريد البس الكربامويل مع البس فينولات .....
158	ثالثا: إضافة الكحولات الى الداي أيسوسيانات .....
159	10- البولي يورينان المسامي .....
162	11- راتجات الفينول فورمالدهيد .....
163	12- راتجات الميلامين فورمالدهيد .....
164	الأسئلة .....

## الباب السابع :

169	البوليمرات بالاضافة .....
171	أنواع البادئات المستخدمة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة .....
171	أولا: البادئات الحرارية .....
172	ثانيا: البادئات الضوئية .....
173	ثالثا: بادئات الاكسدة والإختزال .....
174	حركية بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة .....
182	بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة الجذور الحرة .....
182	أولا: البولي إيثيلين المنخفض الكثافة .....
183	صناعة البولي إيثيلين منخفض الكثافة .....
184	ثانيا: البولي ستارين وبعض مشتقاته الهامة .....



185	..... ثالثا: كبوليمرات الستارين
186	..... رابعا: مطاط النتريل
186	..... خامسا: بولى كلوريد الفينيل
190	..... إستخدامات بولى كلوريد الفينيل
191	..... الأسئلة
<b>الباب الثامن :</b>	
197	..... البلمرة الأيونية
198	..... أولا: البلمرة الكاتيونية
199	..... البادئات المستخدمة فى البلمرة الكاتيونية
199	..... 1- الأحماض البروتونية
200	..... 2- أحماض لويس
201	..... 3- العوامل المساعدة الأخرى
201	..... حركية البلمرة الكاتيونية
203	..... بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بالبلمرة الكاتيونية
204	..... ثانيا: البلمرة الأنيونية
204	..... المونوميرات المناسبة للبلمرة الأنيونية
205	..... البادئات المستخدمة فى البلمرة الأنيونية
205	..... أولا: الفلزات القلوية
206	..... ثانيا: إلكيلات الفلزات
207	..... ثالثا: أميدات الفلزات
207	..... حركية البلمرة الأنيونية
208	..... بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة الأنيونية ...
209	..... العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية
209	..... أ- تأثير درجة الحرارة

210	..... ب- تأثير المذيب
210	..... ج- تأثير الأيون المرافق
212	..... الأسئلة

## الباب التاسع:

217	..... البلمرة الحلقية
217	..... 1- مدى تفاعلية المجاميع الدالة في الحلقة
217	..... 2- العامل الحافز
217	..... 3- تأثير حجم الحلقة ومدى ثباتها
219	..... ميكانيكية البلمرة بفتح حلقات المونوميرات
220	..... بلمرة الإيثرات الحلقية
221	..... البلمرة الأيونية للآثيرات الحلقية
224	..... البلمرة الكاتيونية للآثيرات الحلقية
224	..... أولاً: الأحماض البروتونية
225	..... ثانياً: أحماض لويس
226	..... ثالثاً: المركبات العضوية الفلزية
226	..... رابعاً: أيون الكربونيوم
227	..... بلمرة الأميدات الحلقية
227	..... البلمرة الأيونية للأميدات الحلقية
230	..... البلمرة الكاتيونية للأميدات الحلقية
230	..... أولاً: البلمرة الكاتيونية بواسطة الأحماض البروتونية
231	..... ثانياً: البلمرة الكاتيونية بواسطة أحماض لويس
231	..... ثالثاً: البلمرة الكاتيونية للاكتام بواسطة الأمينات
232	..... بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام الماء كحافز
233	..... بلمرة السايكلوكسانات الحلقية

233	أ- البلمرة الأنانيونية للساييلوكسانات الحلقية .....
234	ب- البلمرة الكاتيونية للساييلوكسانات الحلقية .....
236	الأسئلة .....
الباب العاشر :	
241	البلمرة المشتركة .....
242	أنواع الكوبوليمرات .....
242	أولاً: الكوبوليمرات العشوائية .....
242	ثانياً: الكوبوليمرات المتناوبة .....
243	ثالثاً: الكوبوليمرات الكتلية .....
243	رابعاً: الكوبوليمرات التكتفية .....
246	بعض إستخدامات الكوبوليمرات التكتفية .....
246	كوبوليمرات الإضافة .....
247	تركيب كوبوليمرات الإضافة .....
251	العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسب المواد المتفاعلة .....
254	تأثير نسب فعالية المونومير على نوع الكوبوليمر .....
254	1- البلمرة المشتركة المثالية .....
256	2- البلمرة المشتركة المتناوبة .....
259	3- البلمرة المشتركة الكتلية .....
259	تغير تركيب الكوبوليمر مع نسبة التحويل .....
261	إيجاد نسبة فعالية المونومير في البلمرة المشتركة .....
262	العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة .....
263	1- تأثير درجة الحرارة .....
263	2- تأثير الضغط .....

	العوامل المؤثرة على فعالية المونيمرات فى البلمرة المشتركة
264	بواسطة الجذور الحرة .....
264	أولاً: ثبات الجذور الحرة من خلال التراكيب الرنينية .....
264	ثانياً: تأثير الإعاقة الفراغية .....
266	البلمرة المشتركة الأيونية .....
267	البلمرة المشتركة الكاتيونية .....
268	الأسئلة .....
273	المصطلحات العلمية .....
299	المراجع .....
303	المحتويات .....





مطابع الدار الهندسية/القاهرة

تليفون/فاكس : (٢٠٢) ٥٤٠٢٥٩٨











## هذا الكتاب

يتناول الأساس في بعض الصناعات الكثيرة التي تعتمد اعتمادا كبيرا على دراسة كيمياء البوليمرات ويحتوى على مقدمة عامة للتعريف بعلم البوليمرات وتسميتها والعوامل التي تحدد صفاتها ثم أنواع البوليمرات وخواصها ، وتشخيصها وتحليلها ، وبعد ذلك شرح ظروف عملية البلمرة وتصنيفها ، ثم يوضح الكتاب بعد ذلك الكثير من أنواع البلمرة مثل: البلمرة التكثيفية والصناعية والأيونية والبلمرة بالإضافة والبلمرة الحلقية ثم الكوبوليمرات وأنواعها والحركية الكيميائية لكل منها وطرق تحضيرها والعوامل المؤثرة عليها.

علما بأن هذا الكتاب يساعد الباحثين والعاملين في صناعة المطاط والبلاستيك والألياف الصناعية والورنيشات والصبوغ والمواد العازلة وصناعة الورق بالإضافة إلى طلاب الجامعات.

والله ولي التوفيق...

الناشر

عبد الحى أحمد فؤاد

صدر أيضا للنشر

د. محمد مجدى واصل  
د. محمد مجدى واصل  
د. محمد مجدى واصل  
د. محمد مجدى واصل  
د. حسن أحمد شحاتة  
د. حسن أحمد شحاتة  
د. حسن أحمد شحاتة  
د. حسن أحمد شحاتة  
د. عبد العليم سليمان  
د. محمد فكرى الهادى  
د. أحمد فتحى السيد  
د. محمد فكرى الهادى

- أسس الكيمياء التحليلية
- أسس الكيمياء الفيزيائية
- تجارب في الكيمياء غير العضوية
- مبادئ الكيمياء العامة
- كيمياء السطوح والحفز
- الكيمياء الكهربائية
- مسائل وحلولها في الكيمياء
- الحركية الكيميائية وميكانيكية التفاعلات
- المدخل في كيمياء الكم
- صناعات بسيطة للأسرة
- الكيمياء الحيوية
- الديناميكا الحرارية والاتزان الصنفى

دار الفجر للنشر والتوزيع

4 شارع هاشم الأشقر - النزهة الجديدة - القاهرة  
تليفون : 6246252 فاكس: 6246265

I.S.B.N

977-358-070-9

Bibliotheca Alexandrina



0651496



013440000018591

م.ج

70.00

كيمياء البوليمرات

نوبار

Barcode Fan